1880

G. Buts

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

DU

DOSAGE DE L'URÉE

PAR

L'HYPOBROMITE DE SOUDE

ET

DESCRIPTION D'UN NOUVEL APPAREIL POUR DOSER L'URÉE

AVEC TABLES DE CORRECTIONS

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

Le *Avril* 1880.



PAR

Georges BUTS
Interne en pharmacie des hôpitaux de Paris,
Membre de la Société d'émulation pour les sciences pharmaceutiques
(prix unique, 1879).

PARIS
A. PARENT, IMPRIMEUR DE LA FACULTE DE MEDECINE
29-31, RUE MONSIEUR-LE-PRINCE, 29-31.

1880

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

MM. CHATIN, Directeur.
BUSSY, Directeur honoraire.

ADMINISTRATEURS.

MM. CHATIN, Directeur.
BOURGOIN, Professeur.
JUNGFLEISCH, Professeur.

PROFESSEURS.

MM. CHATIN	Botanique
A. MILNE-EDWARDS.	Zoologie.
PLANCHON	Histoire naturelle des médicaments.
BOUIS	Toxicologie.
BAUDRIMONT	Pharmacie chimique
RICHE	Chimie inorganique.
LE ROUX	Physique.
JUNGFLEISCH	Chimie organique.
BOURGOIN	Pharmacie galénique



CHARGÉS DE COURS.

MM. PERSONNE, Chimie analytique.
BOUCHARDAT, Hydrologie et Minéralogie.
MARCHAND, Cryptogamie.

PROFESSEUR HONORAIRE, M. BERTHELOT.

AGRÉGÉS EN EXERCICE.

MM. G. BOUCHARDAT.	MM. CHASTAING.
J. CHATIN.	PRUNIER.
BEAUREGARD.	QUESNEVILLE.

M. CHAPELLE, *Secrétaire.*

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A MA MÈRE

A MA SŒUR

A MA FAMILLE

A MES COLLÈGUES DE L'HOPITAL DES ENFANTS-MALADES

A M. LE DOCTEUR BOURGOIN

Pharmacien en chef de l'hôpital des Enfants-Malades,
Professeur à l'École supérieur de pharmacie de Paris.

A M. LE DOCTEUR MÉHU

Pharmacien en chef de l'hôpital Necker.

A M. LE DOCTEUR DESCROIZILLES

Médecin des hôpitaux de Paris.

PRÉPARATIONS.

Galéniques.	*Chimiques.*
I. Sirop de rhubarbe composé.	I. Oxyde noir de fer.
II. Tablettes d'ipéca.	II. Lessive des savonniers.
III. Extrait de gentiane.	III. Magnésie calcinée.
IV. Emplâtre diachylon gommé.	IV. Éther acétique.
V. Cold cream.	V. Foie de soufre liquide saturé.

DU DOSAGE DE L'URÉE

PAR L'HYPOBROMITE DE SOUDE

ET

Description d'un nouvel appareil pour doser l'urée

AVEC TABLES DE CORRECTIONS



INTRODUCTION.

Le but que je me suis proposé dans cette thèse a été :

1° De réunir toutes les observations publiées jusqu'à ce jour, tant en France qu'à l'étranger, au sujet du dosage de l'urée par l'hypobromite de soude.

2° De décrire les appareils qui s'y rapportent.

3° De présenter un nouvel appareil que j'ai imaginé.

J'ai pensé qu'un tel exposé pourrait être d'une certaine utilité aux personnes s'occupant de cette étude; aussi, afin de donner des détails plus précis que n'en fournissent nos

recueils scientifiques dans leurs comptes rendus, me suis-je reporté autant qu'il m'a été possible de le faire aux travaux originaux.

Je me suis efforcé d'en donner une traduction fidèle et claire, bien que parfois l'explication en soit très compliquée. Cependant, malgré toutes mes recherches, il m'a été impossible de me procurer certains ouvrages donnant la description de quelques appareils et je n'ai pu que mentionner leur existence, ainsi que leur notice bibliographique.

Afin de donner à mon sujet une plus grande clarté, je l'ai divisé en deux parties :

La première, comprenant la description des appareils (parmi ceux-ci celui que j'ai l'honneur de présenter), ainsi que la manière d'opérer.

La seconde, traitant des observations relatives aux substances employées dans ce dosage, et des phénomènes qui se produisent lorsqu'on fait réagir ces corps entre eux.

J'aurais voulu donner à ce travail une certaine valeur, en expliquant d'une manière précise ce que devient l'azote non dégagé dans la réaction qui se passe entre l'urée et l'hypobromite de soude, la raison pour laquelle l'addition du sucre à une solution d'urée donne un rendement de gaz plus complet sous l'action du réactif, enfin prouver que le gaz ainsi dégagé n'est bien que de l'azote.

J'ai fait tout ce qu'il m'a été possible pour atteindre ce but, bien que je me sois aperçu dès le début de l'insuffisance matérielle où je me trouvais pour faire une telle étude. Je pense toutefois ne pas abandonner cette question, et prenant cette thèse comme première base, me livrer plus tard à une étude plus approfondie de ce dosage.

Qu'il me soit permis de remercier ici M. le Dr Bourgoin, professeur à l'Ecole supérieure de pharmacie de Paris; M. le Dr Méhu, pharmacien en chef à l'hôpital Necker,

dont les conseils et l'expérience m'ont été d'une grande utilité. M. Jungfleish, professeur à l'Ecole supérieure de pharmacie de Paris, et M. Guichard, chimiste à la Pharmacie centrale de France, ont bien voulu mettre leurs bibliothèques à ma disposition.

PREMIÈRE PARTIE

Des appareils.

CHAPITRE I.

Parmi les substances chimiques, il n'en est aucune, si ce n'est l'urée, qui possède un aussi grand nombre d'appareils différents construits dans le but d'effectuer leur dosage, aussi me bornerai-je à ne décrire que ceux reposant sur la décomposition de l'urée par l'hypobromite de soude.

Ce procédé fut indiqué pour la première fois en Allemagne, par M. Knop, et fit naître une série d'appareils inventés dans le but de perfectionner ceux qui existaient et d'apporter ainsi des améliorations dans leur construction et leur maniement. C'est ainsi que nous voyons se succéder les appareils de :

Knop. — Chemisches Centralblatt, 1860, t. V, p. 244.
Hüfner. — Journal f. prakt. Chemie, 1871, t. III, p. 1.
Yvon. — Bull. de la Soc. chim. de Paris, 1873, t. XIX, p. 3.
Esbach. — Bull. de thér., 1873. t. LXXXVI, p. 119.
Regnard. — 1873.
Magnier de la Source. — Bull. de la Soc. chim. de Paris, 1874, t. XXI, p. 290.
A. Dupré. — Bull. de la Soc. chim. de Paris, 1874, t. XXII, p. 113.
Graham Steel. — Edimburg medical journal, 1874, t. XX, p. 146.

Russel et *West*. — Journal of the chemisches Society, 1874, t. XVII, p. 749.
Apjohn. — Chem. News, 1875, t. XXXI, p. 36.
Galley Blackley. — Journ. of the chem. Society, 1876, t. XXVII, p. 466.
Borodine. — Bull. de la Soc. chim. de Paris, 1877, p. 261.
A. Dupré. — Journ. of the chem. Society, 1877, p. 524.
Maxwell Simpson et *O'Keefe*. — Journ. of the chem. Society, 1877, p. 538.
Noël. — Rép. de pharm. et de chim, t. V, p. 676.
Méhu. — Traité de chimie méd., 1878.
Fenton. — Journ. of the chem. Society, 1878.
Emerson Reynolds. — Philosophical Magazine, 1878, t. V, p. 114.
Barbier. — Journ. de chim. et de pharm., 1879. t. XXX. p. 274.
Gillet. — 1879.

MM. Esbach et Yvon (1) ont apporté, tout dernièrement, certaines modications dans leurs appareils et la manière d'opérer.

On donne généralement à ces appareils le nom d'*uréomètres*, à part ceux de MM. Knop et Esbach, que leurs auteurs ont décrits sous ceux d'*azotomètre* et d'*analyseur gazométrique*.

On peut diviser ces appareils en trois classes :

1° Appareils dans lesquels on mesure directement le volume de gaz dégagé, comprenant ceux de MM.
- Hüfner.
- Yvon (1873).
- Magnier de la Source.
- A. Dupré (1874).
- Russel et West.
- Méhu.

2° Appareils dans lesquels on mesure le volume de gaz dégagé, mélangé à de l'air, comprenant ceux de MM.
- Knop.
- Regnard.
- Graham Steel.
- Galley Blackley.
- A. Dupré (1877).
- Maxwell Simpson et O'Keefe.
- Noël.
- Emersen Reynolds.
- Barbier.
- Esbach (1879).
- Yvon (1879).

(1) Journ. de chimie et de pharm., 1879, 4e série, t. XXX, p. 206.

3° Appareils dans lesquels on mesure indirectement le volume de gaz dégagé, comprenant ceux de MM. { Esbach (1873). Emerson Reynolds.

Avant de décrire ces appareils, je rappellerai ici les corrections que l'on doit faire dans la lecture du volume occupé par un gaz ou un mélange de plusieurs gaz.

Lorsqu'on aura égalisé les niveaux des liquides et noté le volume occupé par le gaz, on devra ramener ce dernier à la température de 0° C. et à la pression de $0{,}760^{mm}$, en employant la formule suivante :

$$Vo = Vt \frac{1}{1 + 0{,}00366\ t.} \times \frac{H - f}{760}$$

dans laquelle :

Vo représente le volume corrigé à 0° et $0{,}760^{mm}$.
Vt représente le volume lu sur l'appareil;
t représente la température au moment de l'expérience;
H représente la pression atmosphérique;
f représente la tension de la vapeur d'eau à t°;
0,00366 représente le coefficient de dilatation des gaz;
0,760 représente la pression normale.

Si on ne possède pas de baromètre, on arrivera au même résultat en procédant ainsi :

On prend 1 gramme d'urée pure et desséchée qu'on fait dissoudre dans 100 grammes d'eau distillée, on prélève une quantité déterminée de cette solution, soit 10 cc., et on note la quantité de gaz qu'ils dégagent sous l'action de l'hypobromite de soude ; supposons qu'on ait trouvé 33 cc. 5; d'un autre côté on répète l'expérience au même moment avec 10 cc. de la solution dont on cherche le titre et on note le volume de gaz dégagé, soit 42 cc.; ces

10 cc. contiennent donc $\frac{42}{33,5}$ d'un décigramme d'urée, et 1,000 grammes en fourniraient $\frac{42 \times 1000}{33,5 \times 10} = 11$ gr. 8 d'urée.

CHAPITRE II.

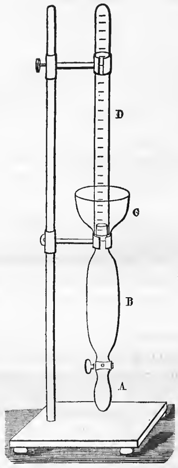
DES APPAREILS DANS LESQUELS ON MESURE DIRECTEMENT LE VOLUME DU GAZ DÉGAGÉ.

Appareil de M. Hüfner.

Description. — Un vase de forme ovalaire B, d'une capacité de 100 cc. environ, communique par son col inférieur, dont le diamètre est égal à 1 centimètre et demi, avec un vase plus petit A contenant tout au plus 5 à 8 cc. Entre les deux est un robinet de verre fermant bien, dont la clef est percée d'un trou de 8 à 10 millimètres de large. L'extrémité supérieure rétrécie du grand vase s'adapte hermétiquement dans le col d'une capsule de verre C, dont le diamètre est égal à 1 décimètre et la profondeur à 4 ou 5 centimètres, l'extrémité rétrécie du grand vase fait au milieu de la capsule une saillie d'environ 1 centimètre. Cette saillie pénètre dans l'orifice de l'eudiomètre D. Celui-ci est long de 30 centimètres environ, large de 2 centimètres, et divisé en 1/5 de cc. Tout l'appareil cst fixé convenablement à un support de fer.

Mode opératoire. — A l'aide d'un entonnoir à long bec,

on remplit d'abord le petit vase A y compris le trou du robinet avec la solution d'urée. On ferme ensuite le robinet et l'on verse dans le grand vase B, jusqu'au bord,



un mélange à parties égales de la solution bromée et d'eau distillée. Dans la capsule C on verse une couche de 2 centimètres de hauteur d'une solution saturée de sel marin ou encore mieux de la solution bromée. Pendant ce temps, il ne se dégage de B que quelques bulles d'air; lorsqu'elles

ont disparu, on met l'eudiomètre en place après l'avoir rempli avec de l'eau, et, aussitôt qu'il est fixé au support, la réaction peut commencer. Maintenant on ouvre complètement le robinet et l'on met ainsi les deux liquides subitement en contact. La solution plus lourde descend rapidement dans le vase inférieur et produit la décomposition de l'urée, accompagnée d'un vif dégagement d'azote, qui se rassemble dans l'eudiomètre. Si l'on veut se contenter de déterminations moins exactes, on peut interrompre l'expérience au bout de 5 minutes, autrement il est convenable d'attendre quelques heures. On retire de la capsule C l'eudiomètre dont l'orifice est fermé avec le pouce ; on le porte dans une éprouvette remplie d'eau, et pour mesurer le gaz on procède exactement comme pour le dosage de l'azote d'après Dumas.

L'avantage de cet appareil est de ne réclamer dans son maniement aucune pratique de la part de l'opérateur et de permettre de ne faire réagir les deux liquides que lorsqu'on est complètement prêt à recueillir le gaz, de plus il ne nécessite nullement l'emploi du mercure. Cet appareil construit dans le but de perfectionner celui de M. Knop, dont nous verrons la description plus loin, présente cependant quelques inconvénients qui n'existaient pas dans celui-ci, car on ne peut y produire l'agitation des liquides et activer ainsi le dégagement du gaz, de sorte qu'on est obligé d'attendre un temps assez long avant d'obtenir un résultat exact, et il faut pour faire la lecture transporter l'eudiomètre dans une cuve à eau, ce qui peut dans le trajet être la cause d'une rentrée d'air.

Appareil de M. Yvon (1873).

Description. — Un tube de verre long de 40 centimètres porte vers son quart supérieur un robinet également en verre, et est gradué de chaque côté à partir de ce robinet en centimètres cubes et dixièmes de centimètres cubes.



Mode opératoire. — Cet instrument est plongé dans une longue éprouvette, évasée à sa partie supérieure et contenant du mercure, le robinet ouvert l'instrument se remplit : on ferme alors le robinet, on soulève le tube et on le maintient au moyen d'un support à collier fixé à l'éprouvette. On a ainsi une sorte de baromètre tronqué dans la chambre duquel on pourra introduire successivement divers liquides sans laisser rentrer d'air. Cette manœuvre est facilitée par l'immersion plus ou moins grande du tube dans le mercure. On prend ensuite 10 centimètres cubes de la solution d'urée qu'on étend d'eau de façon à faire 50 centimètres cubes, et on en mesure 5 centimètres cubes dans la partie supérieure du tube gradué à cet effet. En ouvrant le robinet on fait pénétrer peu à peu le liquide dans le tube et le mercure s'abaisse d'autant. On lave le tube mesureur avec un peu de lessive de soude étendue d'eau et on réunit ce liquide au premier. On fait arriver enfin 5 à 6 centimètres cubes de la solution d'hypobromite. La réaction commence immédiatement, mais aucune bulle de gaz ne peut s'échapper, la pression étant plus

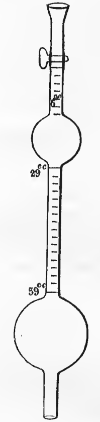
faible à l'intérieur qu'à l'extérieur. Pour faciliter le mélange des liquides on retire l'instrument du mercure, en bouchant avec le doigt l'extrémité inférieure, et l'on agite. On replace dans la cuvette jusqu'à ce que tout le gaz soit rassemblé dans la chambre, ce qui se reconnaît à ce que le liquide s'est éclairci. Il doit y avoir un excès d'hypobromite, on le voit à la teinte jaune du liquide. L'opération terminée on porte l'instrument dans une éprouvette pleine d'eau ; l'hypobromite, plus dense, s'écoule ; on égalise les niveaux et on fait la lecture.

L'appareil de M. Yvon est d'une construction très simple et il est un de ceux qui donnent les résultats les plus justes. Son maniement nécessite cependant une certaine pratique, qui du reste s'acquiert au bout de quelques essais infructueux. Son principal défaut est de ne permettre d'opérer que sur de faibles quantités du liquide à essayer ; on peut encore lui reprocher plusieurs inconvénients, tels que les rentrées d'air qui peuvent se produire lorsqu'on ne ferme pas assez à temps le robinet pour laisser un peu d'hypobromite au-dessus, ou bien lorsqu'on agite l'appareil dans l'air et qu'on le transporte d'une cuve dans une autre ; et enfin la nécessité d'employer le mercure pour le faire fonctionner.

Appareil de M. Magnier de la Source.

Description. — Un tube de verre muni à sa partie supérieure d'un robinet surmonté d'un entonnoir présente deux renflements, l'un à 5 ou 6 centimètres du robinet, l'autre à 12 centimètres au-dessous du premier. Le tube est gradué du haut en bas et le volume du renflement supérieur est compris dans la graduation.

Mode opératoire. — Le même que pour l'appareil précédent.



Cet appareil présente sur l'appareil de M. Yvon l'avantage de permettre d'opérer sur une plus grande quantité du liquide à essayer.

Appareil de M. A. Dupré (1874).

Description. — Il se compose simplement du tube à réaction de M. Yvon, ou du tube à boules de M. Magnier de la Source ; la partie inférieure de ce tube est reliée par un tube de caoutchouc à un réservoir mobile contenant du mercure et fonctionnant comme celui de la pipette de M. Salet ; la communication entre le tube à réaction et le réservoir peut être interceptée au moyen d'une pince à vis. L'appareil est fixé à un support convenablement disposé.

Mode opératoire. — On manœuvre l'appareil aussi facilement et presque de la même manière que l'uréomètre de M. Yvon. La succion s'obtient en abaissant le réservoir mobile, dont le mouvement permet également la sortie de l'air et l'introduction des liquides. Quand la réaction est terminée, on verse de l'eau dans la branche ouverte de l'appareil et on fait la lecture en faisant affleurer les deux niveaux du mercure. Pour vider l'appareil, le robinet étant ouvert, il suffit d'abaisser le réservoir de manière à y recueillir le mercure, de serrer la pince et d'enlever le caoutchouc.

Enfin dans certains cas, ceux qui n'exigent pas une grande précision, on peut substituer l'eau au mercure; il est bon alors d'avoir un étranglement à la partie intérieure du tube à réaction.

La modification apportée par M. A. Dupré aux deux appareils précédents permet d'employer une moins grande quantité de mercure, d'éviter le transport de l'instrument qu'on emploie d'une cuve dans une autre, et ensuite de permettre l'agitation sans aucune crainte de rentrée d'air.

Appareil de M. Méhu.

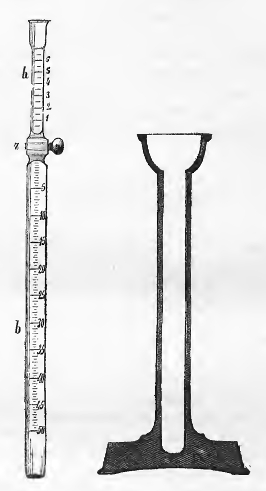
Description. — 1° Un tube dans lequel s'effectue la réaction et le mesurage de l'azote dégagé ; 2° une éprouvette remplie de mercure jusqu'à 2 centimètres environ du bord de la cuvette qui la termine.

Le tube est en verre épais ; il est divisé en deux compartiments que l'on met en communication l'un avec l'autre ou que l'on maintient séparés à l'aide du robinet *r*. La capacité totale du compartiment supérieur terminé par un entonnoir est de 12 centimètres cubes environ ; la partie cylindrique de ce compartiment est divisée en demi-centimètres cubes.

Le compartiment inférieur contient 60 centimètres cubes ; il est divisé en demi-centimètres jusqu'à 50 centimètres cubes, il porte par conséquent 100 divisions. Chacun des centimètres cubes est indiqué par un chiffre, ce qui rend la lecture du volume de gaz très rapide.

Ce tube est légèrement rétréci à sa partie inférieure, de façon à empêcher que le bord du verre ne s'éraille le long de la paroi de l'éprouvette ainsi qu'à prévenir des frotte-

ments brusques qui mettraient en danger la fragilité de l'appareil.



L'éprouvette est en fonte émaillée, sa longueur est de 37 centimètres et le diamètre de sa partie cylindrique mesure 26 millimètres.

Mode opératoire. — On plonge le tube de verre dans l'é-

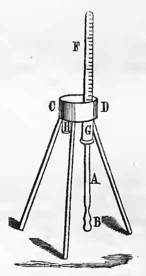
prouvette remplie de mercure jusqu'à 2 ou 3 centimètres du bord, et on en remplit exactement le compartiment inférieur *b*. Si le tube est préalablement mouillé, une petite quantité d'eau vient occuper le fond du compartiment supérieur. On ferme alors le robinet *r*. Cela fait, à l'aide d'une baguette de verre autour de laquelle est entouré un papier à filtrer, on essuie tout l'intérieur du compartiment supérieur *h*, puis on verse 2, 3, 4, 5 centimètres cubes de la solution d'urée, suivant sa richesse présumée. On ajoute au liquide exactement mesuré 2 cc. d'une solution contenant 30 gr. de sucre de canne par 100 cc. On soulève le tube et on ouvre le robinet *r* pour faire descendre le mélange sucré dans le compartiment inférieur, et on ferme le robinet au moment précis où il ne reste plus de liquide dans le compartiment supérieur. S'il était entré de l'air dans le compartiment inférieur, il faudrait l'en chasser exactement. On verse goutte à goutte dans le compartiment supérieur 1 gramme d'eau pour en laver les parois, et on fait passer cette petite quantité de liquide dans le compartiment inférieur, en répétant la manœuvre précédente. On remplit alors le compartiment supérieur (capacité 10 à 12 cc.) de la solution d'hypobromite, on soulève le tube, on ouvre le robinet pour que ce liquide descende dans le compartiment inférieur où la réaction s'effectue rapidement. On ferme le robinet dès qu'il ne reste que quelques gouttes de réactif dans le compartiment supérieur ; on favorise le mélange des liquides par des mouvements de bas en haut et de haut en bas. La réaction terminée, on soulève le tube juste assez pour pouvoir en fermer exactement l'extrémité inférieure à l'aide du doigt, sans laisser entrer l'air extérieur, on l'incline deux ou trois fois pour favoriser le dégagement de l'azote, puis on porte le tube dans une éprouvette de verre

suffisamment profonde. Au bout de quelques instants on lit le volume de gaz et on fait les corrections.

L'appareil de M. Méhu présente un grand avantage sur es appareils de MM. Yvon et Magnier de la Source, en permettant d'opérer sur une plus grande quantité du liquide à examiner.

Appareil de MM. Russel et Wert.

Description. — Un tube A long d'environ 9 pouces, rétréci à environ 2 pouces de l'extrémité inférieure qui consiste en une boule de capacité de 12 cc. environ. La partie supé-



rieure du tube mesure 25 cc., celui-ci est adapté au moyen d'un bouchon en caoutchouc à la partie inférieure d'une cuve en fer-blanc CD maintenue sur un trépied.

Une baguette de verre garnie à l'une de ses extrémités d'un morceau de caoutchouc.

Un tube gradué F servant à recueillir et à mesurer le gaz, pouvant être maintenu verticalement dans la cuve au moyen d'un petit réservoir cylindrique soudé à cette dernière.

Mode opératoire. — Pour se servir de cet appareil, on commence par remplir une pipette de 5 cc. avec la solution à examiner et on laisse écouler le liquide dans la boule B. On ajoute alors de l'eau afin d'entraîner les dernières traces de la solution qui pourraient adhérer aux parois du tube, et l'on remplit la boule jusqu'au rétrécissement, on introduit ensuite la baguette de verre de manière à ce que le morceau de caoutchouc fasse tampon sur le rétrécissement, ceci fait, on verse la solution d'hypobromite dans la partie supérieure du tube de façon à le remplir complètement, on met de l'eau dans la cuve jusqu'à moitié et on remplit aussi d'eau le tube gradué F, puis on le ferme avec le pouce et on le renverse dans la cuve. On enlève alors la baguette de verre, et l'on glisse vivement le tube gradué sur l'orifice du tube à boule, qui est légèrement rétrécie afin de diriger le gaz vers le centre du tube mesureur et d'éviter ainsi qu'il ne s'en perde, car la réaction commence immédiatement, et un torrent de gaz se rend dans le tube mesureur.

Lorsqu'on opère à froid la réaction est terminée au bout de 10 ou 15 minutes, mais si l'on chauffe légèrement la boule le mélange s'opère plus vite et la réaction est complète au bout de 5 minutes.

Le but de MM. Russel et West a été de construire un appareil moins dispendieux que celui de M. Hüfner et pouvant être réparé plus facilement si quelque accident lui survenait, mais il est certainement d'un maniement moins commode que le premier, car la fermeture obtenue au

moyen d'un morceau de caoutchouc fixé à l'extrémité de la baguette de verre présente plus d'inconvénients que celle faite par un robinet, et quelle que soit la vitesse avec laquelle on retire celle-ci pour faire réagir l'hypobromite, il se produit une perte de gaz avant qu'on ait eu le temps de mettre l'eudiomètre en place ; de plus on ne peut produire l'agitation des liquides, et on est obligé pour rétablir les niveaux de transporter l'eudiomètre dans une cuve à eau.

CHAPITRE III.

APPAREILS DANS LESQUELS ON MESURE LE VOLUME DE GAZ DÉGAGÉ, MÉLANGÉ A DE L'AIR.

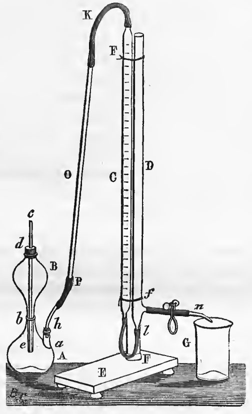
Le principe de ces appareils repose sur cette loi énoncée par Dalton : *Dans un mélange de plusieurs gaz, la pression exercée par chacun d'eux est la même que s'il était seul.*

On doit, lorsqu'on se sert de ces appareils, noter la pression et la température à laquelle l'air est renfermé, et ramener après l'expérience le volume lu, à cette pression et à cette température.

Appareil de M. Knop.

Description. — Un petit ballon à fond plat A a une capacité d'environ 50 cc. Son col est fermé à l'émeri par le tube B qui se renfle en boule : la baguette en verre *c* peut fermer hermétiquement l'orifice inférieur du tube et est

assez long pour qu'en soulevant le bouchon vers l'extrémité de *c* on puisse introduire du liquide en B à l'aide d'une pipette. On mesure le gaz avec le tube C partagé en 1/10 de centimètre cube. Ce tube est réuni par le caoutchouc *l* avec un second tube D de même diamètre, mais non divisé.



A la tubulure *f* de ce dernier est adapté un ajutage pour permettre de laisser couler l'eau de D. Le haut de C est réuni par un tube en caoutchouc avec un tube capillaire, et celui-ci est réuni à la tubulure *a* par un tube plus court.

Mode opératoire. — On met dans A un poids connu du

liquide à essayer. D'autre part, on verse dans B le réactif, dont on connaît le volume, et on ferme hermétiquement A avec B. On verse de l'eau en D, jusqu'à ce que le niveau en C atteigne exactement le trait supérieur, le zéro de C, et on réunit C avec A en introduisant le petit tube *h* dans le bout de caoutchouc P. Quand on s'est assuré que le niveau de l'eau en C est bien au zéro, on observe la température de la chambre et on plonge A dans un vase plein d'eau à cette température. On laisse couler de l'eau par *n* jusqu'à ce que le niveau en C arrive à une division principale, par exemple la division 1. Si au bout de quelque temps les deux niveaux n'ont pas changé, ce qui indique que toutes les pièces de l'appareil sont hermétiquement réunies, condition indispensable, on soulève un peu le tube *c* en le faisant glisser dans le bouchon, pour laisser couler le réactif de B en A. Comme la pression en A est moindre que la pression en B ou la pression atmosphérique, à cause de la différence des niveaux dans les tubes C et D, il faut avoir bien soin de refermer en *e*, avec la baguette en verre, aussitôt qu'il ne restera plus en B que la petite quantité de liquide qui suffit pour intercepter la communication des deux récipients. Il faudra retrancher du volume ultérieur du gaz celui du liquide qui a passé de B en A, volume connu. A mesure que l'azote se dégage, le niveau baisse en C et monte en D, et il faut laisser couler de l'eau par l'ajutage *n*, de façon à maintenir les deux niveaux à peu près sur le même plan. Lorsque le dégagement gazeux a cessé et quand on s'est assuré que la température de l'eau dans laquelle plonge A est la même que celle dans la chambre, on amène les deux niveaux en C et en D à être sur le même plan horizontal, afin que le gaz soit, comme au commencement, à la pression extérieure, et on fait la lecture du niveau dans C. Ce volume, diminué du volume du liquide versé en A, donne

le nombre de centimètres cubes de gaz produits par le poids du liquide employé, et l'on fait alors les corrections.

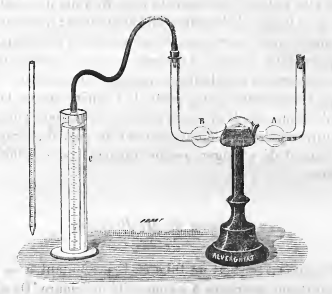
Cet appareil a le défaut de présenter un grand nombre de pièces ajustées, lesquelles peuvent être considérées comme autant de chances de fuite pendant l'expérience. Le maniement de la baguette offre des inconvénients, en ce qu'il peut arriver qu'une certaine adhérence se produise entre elle et le col inférieur du tube B, ainsi que dans son passage à travers le bouchon en caoutchouc; or comme on est obligé, pour permettre d'interrompre l'écoulement de l'hypobromite, de lever et d'abaisser cette baguette, il faut, pour vaincre ces résistances, employer une certaine force, qui peut occasionner ou la perte de l'expérience ou la rupture de l'appareil. D'un autre côté cet instrument permet de produire rapidement le dégagement du gaz, d'opérer avec de l'eau et de n'exiger aucun transport pour rétablir les niveaux.

Appareil de M. Regnard.

Description. — Soit un tube en U présentant à sa partie moyenne une courbure A à concavité inférieure. De chaque côté de cette courbure se trouve une boule soufflée. D'un autre côté, on a une éprouvette E remplie d'eau, dans laquelle plonge une cloche gradué G. Cette cloche est terminée en haut par une ouverture à laquelle aboutit un tube en caoutchouc, dont l'autre extrémité s'adapte au bouchon de la branche I.

Mode opératoire. — On verse dans l'éprouvette assez d'eau pour qu'elle affleure au O de la cloche. Cela, d'ailleurs, se fait une fois pour toutes, car après chaque expérience la

cloche s'enfonce et le liquide revient de lui-même au O. On introduit à l'aide d'une pipette graduée 2 centimètres cubes du liquide à essayer dans la boule B et l'hypobromite dans l'autre boule, les deux liquides ne peuvent se mélanger grâce à la courbure du milieu. On ferme alors par des bouchons de caoutchouc le tube en U, qui se trouve ainsi communiquer avec le sommet de la cloche graduée.



Mais les bouchons en s'enfonçant dans le tube compriment l'air, le refoulent dans la cloche, et, par conséquent, dépassent le point d'affleurement du liquide. On le ramène facilement au O, en retirant autant qu'il le faut la petite tige de verre qui passe à frottement à travers le bouchon de la branche D.

Cela fait, et l'appareil étant parfaitement clos, on élève la branche IB, de façon à faire franchir la courbure médiane par l'hypobromite, qui se trouve dès lors en rapport avec la solution d'urée. Il se produit une vive effervescence et le

liquide baisse dans la cloche G. On active la réaction en agitant et on reconnaît qu'elle est terminée et complète à ce fait qu'il ne se dégage plus de bulles, et que le liquide a gardé la teinte jaune de l'hypobromite. Pour effectuer la lecture, il suffit de retirer la cloche G, juste assez pour faire coïncider les deux niveaux du liquide. Le nombre que l'on lit représente la quantité d'azote produit, on procède ensuite aux corrections,

L'appareil de M. Regnard est d'une construction simple ; il permet d'isoler les liquides et d'opérer leur mélange, sans qu'il y ait besoin pour cela d'obturateur ou de robinet ; mais sa mise au zéro au moyen de la tige de verre est plus ou moins commode à obtenir, et peut donner, suivant la manière dont on opère, un point de départ de graduation qui n'est pas juste.

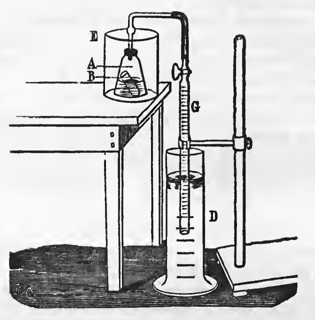
Appareil de M. Graham Steel.

Description. — 1° Un petit flacon A d'une capacité de 75 cc. ayant 4 pouces de haut et 2 pouces environ de diamètre à sa base, fermé par un bouchon en caoutchouc à travers lequel passe un tube recourbé muni d'un petit renflement. A ce tube est adapté un tube en caoutchouc de petit diamètre et long de 6 pouces.

2° Un petit tube à essai B pouvant passer facilement à travers le goulot du flacon A, et long de 2 pouces et demi, portant deux divisions l'une pour 5 cc., l'autre pour 3 cc.

3° Un tube gradué fermé par un robinet. Deux vases contenant de l'eau. L'un d'eux D est assez grand pour pouvoir y plonger le tube gradué, l'autre d'un diamètre suffisant pour permettre l'immersion du flacon A.

Mode opératoire. — On commence par remplir d'eau le tube gradué et on le renverse dans l'éprouvette à peu près pleine, puis on le maintient avec le support de manière à ce qu'il ne plonge que de 3 ou 4 pouces. On place ensuite le vase E sur une table plus élevée et l'on verse dans le flacon A, 30 cc. de la solution d'hypobromite. D'un autre côté, on mesure dans le petit tube à essai 3 cc. du li-



quide à examiner et on le place dans le flacon A de manière à éviter le mélange des deux liquides, on bouche ensuite A et on le plonge dans le vase E. Après une minute ou deux, on relie le flacon et le tube gradué au moyen du tube en caoutchouc. On ouvre alors le robinet, le liquide descend d'une faible quantité et reste stationnaire si l'appareil est bien fermé. Il ne reste plus qu'à opérer la réaction ; à cet effet, on sort A du vase E et on l'incline de manière à ce que le mélange se fasse convenablement. On

active le dégagement du gaz par l'agitation, une fois qu'il est terminé on replace le flacon A dans le vase E et on l'y laisse pendant une minute ou deux. On procède alors à la lecture du volume après avoir, toutefois, égalisé les niveaux et l'on fait les corrections.

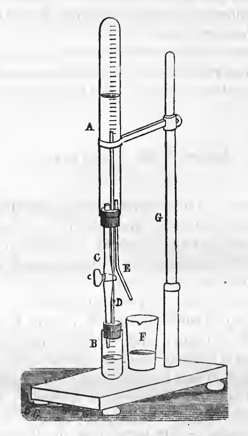
Cet appareil est d'un emploi commode, d'une construction peu compliquée et donne d'excellents résultats, sa disposition permettant d'opérer à une température invariable.

Appareil de M. Galley Blackley.

Descrisption. — Deux tubes gradués A et B dont l'un A est plus grand et mesure environ 75 cc., l'autre B d'une capacité d'environ 15 cc., fermés tous deux par des bouchons de caoutchouc à travers lesquels passent les tubes C et D. Le tube C est une fois plus large que D et pourvu d'un robinet en verre, son extrémité inférieure est effilée et pénètre jusqu'à moitié du tube B. Le tube D monte dans l'intérieur de A jusqu'à moitié environ de ce dernier. Un tube E, court et légèrement courbé, passe aussi à travers le bouchon de A, il sert à l'écoulement du liquide en excès contenu en A et le déverse dans le vase F. Le tout est maintenu par un support en bois.

Mode opératoire. — On verse 5 cc. du liquide à examiner dans le tube B et on enfonce le bouchon jusqu'à un trait marqué sur le tube, le robinet *c* étant fermé. On remplit alors A avec la solution d'hypobromite, on bouche, puis l'appareil est placé en position ; on ouvre graduellement le robinet *c*, l'hypobromite s'écoule par le tube C dans B, la décomposition a lieu et le gaz dégagé montant à travers D est recueilli en A. L'excès de la solution d'hypobromite

s'écoule par le tube E dans le vase F. Pour compléter la réaction, on déplace l'appareil de son support et après avoir placé le doigt sur l'ouverture du tube E, on agite pendant



quelques instants; on replace alors l'appareil et après quelques instants on lit la quantité de gaz recueilli. De cette quantité, on retranche le volume d'air contenu dans le tube B, le reste donne par calcul la quantité d'urée contenue dans 5 cc. du liquide examiné. La plupart du temps l'opération peut être terminée en 5 ou 6 minutes.

M. Galley Blackley a imaginé cet appareil afin d'obtenir

des résultats plus satisfaisants qu'avec celui de MM. Russel et West ; en effet, il permet d'agiter les liquides et de rendre ainsi le dégagement de gaz plus complet ; en outre, la réaction peut être mise en train d'une manière plus sûre que par leur procédé, l'auteur ayant remplacé la baguette en verre par un tube à robinet.

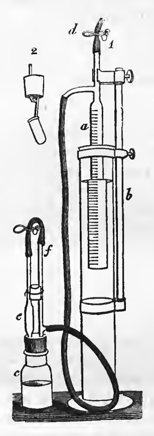
Appareil de M. A. Dupré (1877)

Description. — Une burette *a* (fig. 1) pourvue d'un tube latéral, et retournée dans un cylindre, constitue la partie où sera mesuré le gaz. Elle peut être levée, abaissée et fixée à la hauteur voulue au moyen d'une tringle *bb* et d'une pince. La réaction entre le liquide à examiner et l'hypobromite s'effectue dans un petit flacon analogue à celui qu'on emploie pour évaluer la quantité d'acide carbonique contenu dans les carbonates. On peut se servir aussi d'une autre forme d'appareil (fig. 2) : le bouchon est traversé par une tige de verre qui se termine à sa partie inférieure par un petit tube.

Mode opératoire. — Pour se servir de l'appareil, on enlève la pince *d* et on met la burette au zéro de la division, puis on verse immédiatement dans le flacon 25 cc. de la solution d'hypobromite, et, après avoir enlevé en *f* le tube de caoutchouc, on emplit la pipette *e* avec le liquide à examiner. Avant de mettre le bouchon, il faut presser entre les doigts, au-dessus de la pince mobile, le tube en caoutchouc attaché à la pipette et le faire glisser ainsi pressé, d'environ 1 pouce ; si maintenant, avant d'écarter les doigts, on ouvre la pince un moment, la solution d'urée se trouve aspirée au degré voulu, c'est-à-dire que la pointe

extrême de la pipette est vide, et il n'y aucun danger qu'une goutte du liquide ne tombe trop tôt dans l'hypobromite.

Si on a préalablement graissé en dedans la pointe de la pipette, la solution n'aura pas de tendance à couler, et la pipette pourra être maniée sans crainte.



On ferme hermétiquement le flacon avec le bouchon traversé par cette dernière, on rajuste le tube en caoutchouc en *f* et on plonge *c* dans un vase contenant de l'eau froide. On fixe alors la pince *d* et on élève la burette de plusieurs pouces ; si la colonne d'eau renfermée dans celle-

ci reste stationnaire, c'est que l'appareil est bien fermé. Enfin on laisse écouler le liquide à examiner, aussi rapidement que possible, dans l'hypobromite et on agite le flacon afin de bien effectuer le mélange. On abaisse la burette de façon à égaliser les niveaux, on fait la lecture et les corrections.

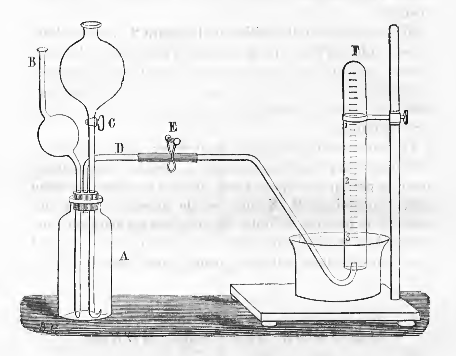
Si l'on préfère la disposition de la figure 2, on met dans le petit tube les 5 cc. de la solution d'urée et on ferme le flacon, puis en l'inclinant dans un sens et dans un autre, il se vide et se remplit tour à tour et produit de cette manière un mélange complet, l'on procède ensuite comme précédemment.

La construction et le maniement de cet appareil sont assez compliqués et présentent ainsi un véritable inconvénient pour la pratique, on peut aussi lui faire le même reproche qu'à l'appareil de M. Knop, c'est de présenter un grand nombre de chances de fuite. Si on se sert du deuxième instrument la manipulation devient beaucoup plus simple et donne des résultats tout aussi justes, si ce n'est plus.

Appareil de MM. Maxwel Simpson et O'Keefe.

Description. — Une bouteille à large goulot A, d'une capacité de 45 cc. ; un bouchon en caoutchouc, percé de trois trous ; une pipette courbée B, ayant son extrémité effilée ; un tube étroit long d'environ 22 centimètres surmonté d'une boule, et pourvu d'un robinet en verre ; l'extrémité du tube est effilée et recourbée ; un tube à dégagement D, étroit, pouvant s'ouvrir ou se fermer au moyen d'une pince E ; un tube gradué.

Mode opératoire. — On commence par remplir la bouteille avec une solution d'hypobromite, et l'on ferme avec le bouchon en caoutchouc à travers lequel on a passé les tubes B, C, D. Le tube C doit contenir de l'eau jusqu'à quelques lignes plus haut que le robinet de verre. Lorsqu'on



ferme la bouteille, on doit avoir soin de ne pas laisser d'air emprisonné entre le bouchon et le liquide et faire en sorte que les extrémités de B et de C atteignent le fond de la bouteille. On plonge ensuite l'extrémité du tube à dégagement D à quelques lignes au-dessous de la surface de l'eau contenue dans un vase V. Ceci fait, on introduit un peu d'hypobromite dans la pipette B et on ouvre la pince E, par ce moyen tout l'air est forcé de sortir du tube à dégagement, on place alors le tube gradué F, rempli d'eau à l'avance,

au-dessus de l'orifice du tube à dégagement, et l'on commence l'analyse.

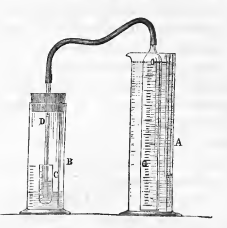
On introduit 5 cc. de la solution d'urée dans la boule du tube C, on en laisse écouler un tiers dans l'hypobromite en ouvrant le robinet. A mesure que le gaz se rend au sommet de la bouteille, il repousse un peu d'hypobromite dans la pipette. Quand toute effervescence a cessé la pince est ouverte et le gaz s'échappe alors dans le tube gradué. La pince est de nouveau fermée et on laisse écouler encore un tiers de la solution, le gaz est mis en liberté comme précédemment. Quand la solution a atteint à peu près le robinet, on ajoute une petite quantité d'eau, on ouvre le robinet, et on laisser écouler le liquide en ayant bien soin de ne pas laisser passer d'eau. Enfin on introduit encore, si cela est nécessaire, un peu d'hypobromite dans la pipette et on répète une troisième fois l'opération qui permet au gaz de s'échapper dans le tube gradué ; ce dernier est alors fermé avec le doigt et transporté dans une cuve profonde contenant de l'eau, on égalise les niveaux et on fait la lecture et les corrections.

Le but de MM. Maxwel et O'Keefe a été d'offrir un appareil qui puisse être facilement construit et à peu de frais, c'est là son seul avantage, car il présente des chances de fuite, nécessite le transport de l'eudiomètre, et enfin ne permet pas d'opérer convenablement le mélange de la solution d'urée et d'hypobromite de soude.

Appareil de M. Noël.

Description. — Cet appareil se compose de deux parties : 1° d'un *mélangeur*, formé d'une éprouvette à pied B, divi-

sée en centimètres cubes, et d'un petit récipient cylindrique C, également gradué, dont la tige est creuse et présente en D un orifice de dégagement ; 2° d'une cuve à eau



A, dans laquelle plonge une cloche à gaz G, dont la douille est mise en communication avec le mélangeur par un tube de caoutchouc.

Mode opératoire. — 1° Remplir l'éprouvette A d'eau pure ; 2° verser dans l'éprouvette B le réactif, et dans le récipient C le liquide dont on veut faire l'analyse ; 3° boucher l'appareil en ayant soin de laisser libre l'orifice D pour que le gaz puisse passer du mélangeur dans la cloche où il doit être mesuré ; 4° faire le raccord avec le tube de caoutchouc et s'assurer de nouveau de l'affleurement du zéro. Une simple inclinaison du mélangeur détermine la réaction, qu'on active légèrement ; les gaz font baisser le niveau dans la cloche, qu'on doit soulever jusqu'à affleurement des deux niveaux intérieur et extérieur pour lire à la pression atmosphérique, le volume dégagé, et on procède aux corrections.

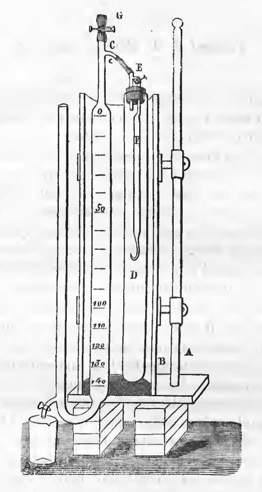
Cet appareil est excessivement simple et d'une manipulation facile, mais présente l'inconvénient de ne pas avoir un zéro fixe.

Appareil de M. Emerson Reynolds.

Description. — Un support fixe A ; un grand cylindre en verre B. A travers le grand bouchon en caoutchouc qui ferme la partie inférieure de ce cylindre, passe la branche graduée C d'un tube en U, l'autre branche porte à sa base un robinet en verre. La branche graduée peut contenir 150 cc. dans sa partie élargie, et a 60 centimètres de long; à la partie supérieure est un tube en caoutchouc qu'on peut fermer au moyen d'une bonne pince. Le tube latéral *c* sert à relier le mesureur avec le générateur D qui est un tube long et large placé à l'intérieur du cylindre, Le tube en T, E, est relié au moyen d'un tube en caoutchouc avec *c*, une des branches passe à travers le bouchon en caoutchouc de D, une autre est reliée par un tube en caoutchouc, assez long pour qu'on puisse y appliquer une pince, avec une longue pipette F (d'une capacité d'environ 50 c. c.) qui passe à travers le bouchon.

Mode opératoire. — Le grand cylindre B est rempli d'eau, afin de maintenir une température constante. On défait le tube en T. E, de *c*, ainsi que la pince, on sort le tube générateur, de l'eau du cylindre, puis on retire le bouchon muni de la pipette, et on introduit dans le tube D, 5 cc. de la solution d'urée. Avant de remettre le bouchon, on remplit la pipette d'hypobromite en aspirant au-dessus de E, on bouche avec le doigt le petit tube s'ouvrant au-dessus du bouchon, puis on met la pince. On nettoie la pipette à

l'extérieur avec un peu d'eau et on remet le bouchon sur le tube D qu'on plonge ensuite de l'eau du cylindre et finalement on relie E et *c*. A ce moment l'appareil qui était



au zéro n'y sera plus, on l'y ramène en ouvrant quelques secondes la pince G. On met l'hypobromite en contact avec la solution d'urée en retirant la pince de la pipette ; le réactif tombe alors d'une grande hauteur et se mélange avec le

liquide au fond du tube D. L'azote se dégage et déplace l'eau de C. On a eu soin auparavant d'égaliser les niveaux dans les deux branches. Lorsque le gaz est entièrement dégagé, on ramène au niveau au moyen du robinet T, et on fait la lecture et les corrections.

Cet appareil est d'une construction et d'une manipulation trop compliquées pour la pratique, il présente un grand nombre de chances de fuite, ne permet le mélange des liquides que d'une manière imparfaite ; il présente toutefois un grand avantage, en permettant d'expérimenter à une température invariable, la réaction et la lecture se faisant toujours dans le même milieu.

Appareil de M. Barbier.

Description. — On se sert d'un tube à mesurer les gaz, divisé en 1/10 de centimètre cube dont on détermine au préalable et une fois pour toutes la capacité totale, en le remplissant de mercure pur et sec, et faisant écouler l'excès de métal du ménisque convexe en rasant les bords avec une plaque de verre qui doit finir par obturer le tube sans emprisonner d'air. On pèse ensuite le mercure ou on le mesure dans un autre tube gradué. Soit par exemple 33 cc. 5 cette capacité.

Mode opératoire. — On verse dans le tube l'hypobromite, puis 5 c. c. de lessive des savonniers étendue, d'une densité inférieure à celle d'hypobromite, 2 cc. d'eau qu'on fait écouler avec précaution, de façon à ce qu'elle surnage ; on lit alors avec exactitude le volume total, soit 23 cc. 5, puis on ajoute d'un coup 5 cc. de la solution d'urée me-

surés dans une pipette graduée et l'on bouche vivement avec le doigt mouillé. Après avoir agité pour mélanger les liquides, opération que le mercure facilite beaucoup, on plonge la partie inférieure du tube dans un verre contenant du mercure. Au bout de quelques minutes, lorsqu'il ne se dégage plus de bulles de gaz, on immerge complètement le tube dans une éprouvette pleine d'eau ; le mercure en excès et les liquides denses sont remplacés par un volume égal d'eau, et lorsque l'instrument a repris la température ambiante, on saisit le haut du tube avec une pince en bois, et on y lit le volume occupé par les gaz après avoir égalisé les niveaux. Comme on connaît le volume des gaz avant la réaction (différence entre la capacité totale et le volume des liquides), ainsi que le volume après la réaction, par lecture directe, on peut déterminer par différence l'azote produit par un centigramme d'urée dans les conditions de l'expérience, on ramènera ce volume à 0° et à $0,760^{mm}$ ou bien on procédera comme l'indique M. Yvon.

Il est certain qu'on ne peut imaginer un appareil plus simple, et qui soit à la portée de tout le monde, mais l'inconvénient de cet instrument réside précisément dans cette trop grande simplicité, car il s'y produit une réaction trop violente qui peut être la cause d'une perte de gaz ; on est obligé, en outre, d'avoir une solution de soude d'une densité inférieure à celle d'hypobromite, et malgré cela, lorsqu'on ajoute la solution d'urée, il se fait une diffusion qui met la solution d'urée et d'hypobromite en contact et produit une perte de gaz avant qu'on ait eu le temps de boucher l'extrémité de tube.

Appareil de M. Esbach (1879).

Description. — Cet appareil décrit par son auteur sous le nom d'analyseur gazométrique, se compose de deux parties : l'une C est le gazogène, l'autre B est le gazomètre. Dans le gazogène s'effectuent la réaction chimique et la production du gaz ; celui-ci se rend par le conduit A dans le gazomètre ou tube gradué.

Le gazogène est un tube cylindrique renflé en ampoule vers son tiers supérieur, fermé en bas, où une petite bande de verre soudée le relie, pour établir la solidité, au tube gazométrique. La partie supérieure du gazogène est terminée en un goulot dans lequel s'engage un bouchon de verre rodé à l'émeri fin, de manière à constituer une fermeture simple et hermétique. Le bouchon du gazogène porte une tige terminée par une petite traverse, dont on verra l'usage dans le mode opératoire. Afin de maintenir plus commodément l'appareil dans la position verticale, on fait usage du support suivant : dans une rondelle de plomb (dont la face inférieure est concave pour être plus facilement d'aplomb) est implanté un tube métallique vertical, dans lequel pourra s'engager le tube gazométrique. Le fond de ce tube de métal est garni d'un liège pour amortir le choc ; tandis que l'extrémité supérieure présente

une encoche dens laquelle se place cette petite branche de verre qui rattache le fond du gazogène au tube gazométrique.

Mode opératoire. — L'instrument étant débouché, on le fait descendre doucement dans un large éprouvette contenant de l'eau et au fond de laquelle repose le support. L'eau pénétrant, dans le gazomètre s'y élève jusqu'à une certaine hauteur ; on ajoute de l'eau dans l'éprouvette jusqu'à ce que, dans le gazomètre, le niveau réponde à un trait A gravé sur le conduit de communication, Un second trait B est le zéro de la graduation une fois l'appareil fermé L'appareil étant donc disposé, on verse le réactif dans le gazogène, en quantité suffisante pour qu'il remplisse la partie cylindrique et s'arrête à la naissance de l'ampoule. A l'aide d'une pipette effilé on mesure 1 cc. de la solution d'urée qu'on fait écouler dans un petit tube semblable à celui qui est représenté dans la figure. On introduit ce tube dans l'appareil en le maintenant contre les parois à l'aide de la petite traverse du bouchon tout en le poussant. Le godet s'enfonce dans le réactif et l'appareil se trouve bouché . La réaction a lieu de suite. On soulève l'appareil et on agite afin d'achever la réaction. Quand le dégagement de gaz a cessé on égalise les niveaux et on fait la lecture et les corrections.

L'avantage de cet appareil est de ne présenter qu'une seule chance de fuite et d'être complètement immergé dans l'eau ; mais il présente les inconvénients suivants : le zéro de la graduation est variable suivant la manière dont on applique le bouchon ; on ne peut opérer que sur une faible quantité de liquide ; l'agitation ne se fait que d'une manière imparfaite et enfin le support peut occasionner des erreurs en ce qu'il emprisonne de l'air dans sa concavité, et, si on n'a pas soin de bien l'agiter dans l'eau, il se produit par le

mouvement un dégagement de bulles d'air qui viennent se loger dans l'appareil.

Appareil de M. Yvon (1879).

Description. — Un tube à robinet, muni de deux boules, dont l'une B sert de chambre à réaction. Le tube C destiné à mesurer l'azote dégagé se renfle en B′ et se termine en une pointe effilée *d* qui pénètre dans la boule supérieure B. Cette dernière est séparée par un robinet R du tube mesureur A, gradué et destiné à introduire successivement la solution d'urée et d'hypobromite. Ces deux liquides se mélangeront dans la boule B et l'azote, provenant de la réaction, sera conduit dans la boule B' par le tube *d* et refoulera l'eau. Sur l'étranglement qui sépare les deux boules est marqué un trait de repère *a*, et la graduation ne commence qu'en un point *o* placé sur la portion cylindrique au-dessous de la seconde boule. La boule B' est destinée à recevoir l'air primitivement contenu dans la boule B, sa capacité depuis le commencement *o* de la graduation jusqu'au trait *a* doit être égale à celle de la boule B jusqu'au plan horizontal passant par la pointe *b* du tube effilé.

Mode opératoire. — Le robinet étant ouvert, on plonge l'instrument dans une éprouvette pleine d'eau jusqu'à ce que le niveau intérieur de cette eau affleure en *a*, on ferme

le robinet et on soulève le tube. On mesure alors dans le tube A de 1 à 5 centimètres cubes de la solution d'urée suivant sa richesse présumée, puis en ouvrant lentement le robinet, on fait pénétrer le liquide dans la boule B. On lave le tube mesureur avec une solution étendue de soude caustique, puis on introduit l'hypobromite de soude. Dans toutes ces manœuvres, il faut bien veiller à ne pas laisser rentrer d'air. La réaction s'établit aussitôt et l'eau est vivement refoulée. Le dégagement gazeux étant terminé, on verse de l'eau par le tube A et on la fait arriver dans la boule B jusqu'à ce qu'elle s'écoule par l'orifice du petit tube *d* et pénètre dans la seconde boule B', A ce moment, la graduation est devenue exacte et tout le gaz accumulé au-dessous du zéro représente l'azote provenant de la réaction. (Lorsqu'on veut se servir de l'appareil, il est très important que la boule supérieure ne renferme pas d'eau, autrement le volume de l'air qu'elle contient serait diminué, et par suite le zéro de la graduation ne serait plus exact.)

Cette dernière condition est le plus grand inconvénient de cet appareil, car on ne peut faire plusieurs expériences de suite, vu la nécessité où l'on est de le nettoyer après chaque essai, et forcément il reste dans la boule une certaine quantité de liquide qu'on ne peut chasser que par évaporation, ce qui demande un certain laps de temps. Cet instrument permet d'opérer sur l'eau et d'agiter les liquides sans qu'on ait à le sortir de la cuve et présente en cela un avantage sur le premier que M. Yvon a fait construire.

CHAPITRE IV.

APPAREILS DANS LESQUELS ON MESURE INDIRECTEMENT LE VOLUME DE GAZ DÉGAGÉ.

Appareil de M. Esbach (1873).

Description. — Il consiste simplement en un tube de verre, gradué par dixièmes de centimètre cube, fermé par un bout et d'une capacité totale de 28 cc., sa longueur est égale à 38 centimètres.

Mode opératoire. — On verse dans ce tube 7 cc. de solution d'hypobromite de soude, on ajoute par dessus jusqu'à la division 140 une couche d'eau qui à cause de sa densité plus faible, ne se mêle pas à l'hypobromite; on lit sur la division du tube le niveau du liquide, soit 143,5 en tenant compte par à peu près des fractions de division, puis on verse 1 cc. du liquide à examiner exactement mesuré à l'aide d'une pipette. Le volume du liquide est alors égal au volume initial (143,5 divisions) plus 1 cc. équivalant à 10 divisions, soit au total 153,5 divisions. On bouche immédiatement le tube avec le pouce recouvert d'un doigtier en caoutchouc et on agite fortement. Quand il ne se dégage plus de gaz, on plonge l'extrémité ouverte de l'appareil dans un vase plein d'eau; on retire le pouce et immédiatement le gaz qui s'est formé dans le tube refoule un volume d'eau égal au sien. Il faut maintenant ramener à la pression ambiante; à cet effet, on couche le tube de façon à faire à peu près coïncider les niveaux liquides dans le tube

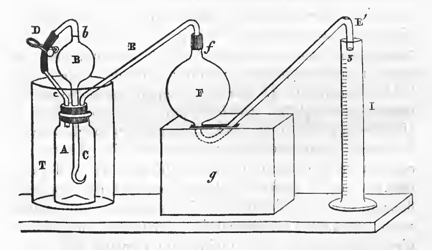
et dans le vase à eau, puis on bouche de nouveau avec le pouce et on relève l'appareil. Enfin on débouche le tube, en soufflant horizontalement sur le doigt pour empêcher l'eau qui y adhère de tomber dans le tube, et après quelques instants, on fait la lecture. On trouve par exemple, à cette seconde lecture 117, qui retranché de 153,5 donne 36,5, puis on fait les corrections.

Le même reproche que j'ai déjà fait au sujet de l'appareil de M. Barbier peut s'adresser à celui-ci.

Appareil de M. Emerson Reynolds.

Description. — Cet appareil est plus facilement décrit en deux parties :

A le vase générateur et F le récepteur à gaz, duquel l'eau est chassée par le dégagement de gaz qui se produit en A.



Vase générateur. — Un flacon à large goulot, pourvu d'un bon bouchon en caoutchouc, percé de trois trous; à

travers un de ces trous passe le tube à dégagement E, et par un autre le petit tube courbé *c*, enfin on glisse la pipette BC à travers le troisième. Cette pipette a ses deux extrémités supérieures recourbées, l'inférieure est amincie et la supérieure courbée, de façon à pouvoir être reliée par un tube en caoutchouc avec le tube *c*. Ce tube en caoutchouc est muni d'une pince. Quand on fait une expérience, le flacon doit être placé dans un grand vase contenant de l'eau à 52° F (11°,11 c,)

Récepteur à gaz. — Une grande pipette dont la boule F peut contenir 3 fluidonces (85 cc.). Le tube *f* peut être relié au moyen d'un tube en caoutchouc avec le tube E du vase générateur. Le tube à dégagement est courbé et pourvu au point E' d'un petit trou. Un bloc de bois dans lequel une rainure est pratiquée maintient le tube recourbé du récepteur.

Mode opératoire. — On défait le tube en caoutchouc *f* qui relie A et F et on remplit ce dernier d'eau jusqu'à ce qu'elle déborde et que l'excès cesse de couler du tube inférieur E'. On débouche A et on verse dedans deux drachmes (8 cc.) du liquide à essayer, qu'on a mesuré préalablement. On rince ensuite l'instrument qui a servi de mesure, avec une drachme (4 cc.) d'eau et on verse le liquide dans A. Le volume total de liquide sera donc en A de 3 drachmes (12 cc.). Si on emploie une pipette de 2 drachmes (8 cc.), il n'est pas nécessaire de la laver, mais on ajoutera 1 drachme (4 cc.) d'eau. On remplit alors en aspirant, la pipette B avec le réactif contenu dans un verre, jusqu'à ce qu'il arrive au trait *b*, pour cela on disjoint B et *c*, en laissant le tube de caoutchouc après B, on met la pince D et on relie B et *c*. Le liquide est donc retenu en B par la pression atmo-

sphérique. On lave avec un peu d'eau l'extrémité de la pipette et on bouche hermétiquement le flacon A, puis on le place dans le vase T contenant assez d'eau pour couvrir le bouchon. Ceci fait, on relie E et F, à ce moment un peu d'eau est expulsé du tube E'. Jusqu'à présent l'hypobromite n'a pu être en contact avec le liquide à essayer, on ôte alors la pince D, l'hypobromite s'écoule, se mélange rapidement à la solution d'urée et un vif dégagement d'azote se produit. Comme le gaz ne peut sortir que par E, il déplace de F son propre volume d'eau, qui s'écoule dans l'éprouvette graduée I qu'on a placé dessous le tube E' et peut alors être mesuré. Pour faire une lecture juste, il est essentiel que la pression dans l'appareil soit la même au commencement et à la fin de l'expérience, on arrive à égaliser les niveaux en glissant un coin sous la planche S.

Un grain (0 gr.,06) d'urée produit un dégagement de gaz suffisant pour chasser 6 4[6 drachmes d'eau à la température 52° F. (11°,11 c.) et à la pression de 30,06 pouces (0,763).

Cet appareil peut se construire facilement, car il ne suffit que dedeux pipettes et de quelques tubes pour y arriver, mais il est d'une manipulation incommode lorsqu'il s'agit de rétablir les niveaux, et qui peut entraîner la perte de l'expérience si on vient à trop soulever l'appareil.

CHAPITRE V.

SUR UN NOUVEL APPAREIL POUR LE DOSAGE DE L'URÉE.

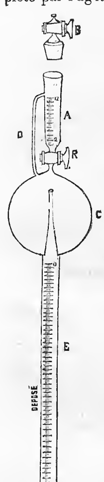
Cette création incessante d'appareils affectés au dosage de l'urée par l'hypobromite de soude, semblerait prouver que jusqu'ici on n'a pu arriver à en trouver un qui soit à la fois d'une construction simple, d'un maniement facile et qui puisse donner des résultats suffisamment exacts.

En effet, certains d'entre eux sont, comme on a pu le voir, assez compliqués ; d'autres très simples peuvent être, dans la pratique, la cause d'une perte de gaz occasionnée, soit par la violence de la réaction, soit par la manière dont on les agite pour opérer le mélange des liquides d'une façon complète, ou bien encore par leur transport d'un liquide dans un autre. Enfin, quelques-uns ne peuvent donner de résultats exacts qu'au bout d'un laps de temps plus ou moins long, vu l'impossibilité où on est de les agiter pour rendre plus prompt le dégagement du gaz.

Tels sont les principaux reproches qu'on peut adresser ici à ces appareils, car il serait trop long d'énumérer tous les petits inconvénients que présentent chacun d'eux et qui, bien que d'une moins grande importance, sont autant de causes nuisibles, non seulement à la marche de l'expérience, mais encore à l'exactitude des résultats.

Le but de l'appareil que je présente a donc été d'essayer de faire disparaitre ces défauts en permettant : d'opérer sur l'eau; d'employer une quantité du liquide à examiner toujours suffisante pour obtenir un résultat appréciable ; de

produire en peu de temps une réaction prompte et complète par l'agitation sans qu'il y ait lieu de craindre une perte de gaz et de ne nécessiter aucun transport d'un liquide dans un autre; de plus sa fermeture se fait sans aucun mouvement brusque, aucune rentrée d'air ne peut se produire lorsqu'on fait réagir les liquides entre eux, le zéro de sa graduation est toujours fixe, et l'emploi d'un support particulier offre l'avantage d'éviter autant que possible l'échauffement de l'appareil par le contact de la main, et de pouvoir ainsi faireune lecture plus exacte. En un mot, son usage facile n'exige aucune pratique et par cela même, le met à la portée des personnes peu familiarisées avec les manipulatians chimiques.



Description. — 1° Un tube gradué en 12 centimètres cubes, se fermant à sa partie supérieure au moyen d'un robinet en verre B faisant office de bouchon, et à sa partie inférieure par un autre robinet R.

2° Un ballon C faisant suite au tube précédent. Un tube abducteur D réunit leurs extrémités supérieures.

3° Un tube E gradué en 50 centimètres cubes et 1[5 de centimètro cube pénétrant par sa partie supérieure non graduée et amincie, dans l'intérieur du ballon.

Mode opératoire, — Le robinet R étant fermé, on verse dans le tube mesureur la quantité du liquide à essayer sur

laquelle on veut opérer. On ouvre ensuite le robinet R et le liquide s'écoule dans le ballon, grâce à l'égalité de pression que maintient le tube abducteur en dessus et en dessous du liquide. On lave les parois du tube mesureur avec quelques centimètres cubes d'eau distillée ou de lessive des savonniers étendue d'un poids égal d'eau, de manière à enlever toute trace de la solution d'urée, ce liquide s'écoule au fur et à mesure dans le ballon. On ferme le robinet R et on essuie les parois du tube avec un peu de papier à filtrer.

On verse alors dans le tube mesureur 12 centimètres cubes de la solution d'hypobromite, on ferme l'appareil avec le robinet qui sert de bouchon en ayant soin que ce dernier soit ouvert et on introduit l'appareil dans une éprouvette contenant de l'eau, de manière à faire affleurer au zéro (cette éprouvette doit être assez haute et assez large pour que le balloa puisse y plonger et qu'on puisse ainsi refroidir l'appareil qui s'échauffe pendant la réaction.) On ferme ensuite le robinet B, aucune dépression ne se produit, l'appareil est toujours au zéro et se trouve complètement fermé ; il ne reste plus qu'à ouvrir R, l'hypobromite s'écoule et la réaction s'opère en quelques instants, grâce au mouvement de rotation qu'on imprime à l'appareil. Dès qu'elle est terminée, on soulève le tube de manière à égaliser les niveaux, et on lit le volume occupé par le gaz et on fait les corrections qui s'y rapportent.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE I.

DE L'URÉE.

$C^2H^4Az^2O^2$

L'étude approfondie de l'urée ainsi que son histoire ayant été bien souvent retracées d'une manière très complète dans de nombreux ouvrages, et notamment dans celui de M. Marc Boymond (1), je ne rappellerai ici que les principales propriétés de ce corps.

Ce fut Rouelle le Cadet qui le premier découvrit l'urée (1773), mais plus tard Fourcroy et Vauquelin l'obtinrent à l'état de pureté, et constatèrent quelques-unes de ses propriétés (1799).

L'urée se rencontre principalement dans l'urine, on en trouve aussi dans le sang et dans divers liquides de l'économie ; elle est le produit ultime de l'oxydation et du dédoublement des principes azotés.

L'urée pure est incolore, inodore, d'une saveur fraîche et piquante rappelant assez celle de l'azotate de potasse, elle cristallise dans le système du prisme droit à base carrée, ce

(1) De l'urée, thèse présenté à l'École supérieure de pharmacie, 1872.

sont de longs primes à 4 pans terminés à leurs extrémités par une ou deux faces obliques. Ils ne contiennentpas d'eau de cristallisation, mais sont légèrement hygrométriques, Sa densité est égale à 1,30.

L'urée est soluble dans son poids d'eau à 15°, dans cinq parties d'alcool bouillant, et dans deux parties d'alcool froid, peu soluble dans l'éther et insoluble dans les essences.

Elle est sans action sur la teinture de tournesol.

Lorsqu'on chauffe de l'urée à 120°, elle entre en fusion ; à 150°, elle se décompose et dégage de l'ammoniaque, puis se solidifie, brunit, s'enflamme et enfin disparaît sans laisser de résidu.

Si on ménage l'action de la chaleur, on obtient d'abord du biuret ou bicyanate d'ammoniaque $C^4H^5Az^3O^4$, puis de l'ammélide $C^6H^4Az^4O^4$, enfin si on continue l'action de la chaleur, il se produit de l'acide cyanurique $C^6H^3Az^3O^6$, puis une modification isomérique,de l'acide cyanique.

L'urée en solution abandonnée à l'air se transforme en carbonate d'amoniaque par la fixation des éléments de l'eau :

$$C^2H^4Az^2O^2 + 4HO = 2\ (AzH^3,HO,CO^2)$$

Cette transformation est occasionnée par des matières organiques qui passent de l'air dans la dissolution. Cette fixation des éléments de l'eau peut être favorisée par la chaleur qui rend la transformation plus rapide. D'après Bunzen, il suffit de chauffer à 140° une dissolution d'urée contenue dans un tube scellé pour qu'elle se transforme entièrement en carbonate d'ammoniaque.

Sous l'action des acides, il se forme un sel ammoniacal et l'acide cabonique se dégage,

$$C^2H^4Az^2O^2 + 2SO^3,HO = 2\ (AzH^3,SO^3) + 2CO^2$$

Sous l'action des alcalis, il se forme un carbonate et l'ammoniaque est mise en liberté,

$$C^2H^4Az^2O^2 + 2\ KO,HO = 2\ KO,CO^2 + 2\ AzH^3$$

Lorsqu'on fait fondre l'urée avec les alcalis caustiques, ou qu'on la traite par l'acide sulfurique concentré, elle se décompose avec plus de facilité que dans sa solution aqueuse.

Ces diverses réactions prouvent que l'on doit considérer l'urée comme amide, c'est-à-dire comme un sel ammoniacal privé de deux équivalents d'eau. Elle est isomère avec la carbamide, amide de l'acide carbonique, qui a pour formule AzH^2,CO^2 et avec le cyanate d'ammoniaque AzH^3HO, C^2AzO. Lorsqu'on fait agir le chlore ou un hypochlorite sur une solution aqueuse d'urée, celle-ci se transforme en acide carbonique et azote.

$$C^2H^4Az^2O^2 + 2\ HO + 6\ Cl = 6\ HCl + 2\ CO^2 + 2\ Az$$
$$C^2H^4Az^2O^2 + 3\ MO,ClO = 3\ MCl + 4\ HO + 2\ CO^2 + 2\ Az$$

Si l'on dirige un courant de chlore sur de l'urée en fusion, il se forme de l'acide cyanurique, de l'acide chlorhydrique, du chlorydrate d'ammoniaque.

$$3\ (C^2H^4Az^2O^2) + 6\ Cl = C^6H^3Az^3O^6 + 5\ HCl + AzH^3,HCl + 2\ Az$$

On opère la même réaction avec l'acide azoteux, l'acide azotique nitreux,

$$C^2H^4Az^2O^2 + 2\ AzO^3 = 2\ CO^2 + 2\ H^2O^2 + 4\ Az$$
$$C^2H^4Az^2O^2 + AzO^5,HO^2 + AzO^3 = AzH^4O,AzO^5 + HO + 2\ CO^2 + 2\ Az$$

Le brome dissout l'urée, mais il est sans action sur ce corps.

Les hypobromites de soude, de potasse, de baryte décomposent l'urée en acide carbonique et azote.

$$C^2H^4Az^2O^2 + 3\ NaO,BrO = 3\ NaBr + 2\ CO^2 + 4\ HO + 2\ Az$$

C'est sur cette réaction que repose le procédé de dosage de l'urée proposé en Allemagne pour la première fois par M. Knop, et en France par M. Yvon.

L'acide oxalique en solution concentrée donne un précipité d'oxalate d'urée sous forme d'une poudre blanche et cristalline, moins soluble que l'azotate d'urée.

La solution d'urée en présence de l'acide chlorydrique et du permanganate de potasse se décompose en acide carbonique et ammoniaque ; en solution alcaline, elle résiste très énergiquement à l'action oxydante du permanganate.

L'urée forme des composés définis avec la plupart des oxydes métalliques, spécialement avec l'oxyde de mercure et l'oxyde d'argent.

Avec l'oxyde de mercure 3 composés ayant pour formule :

$$C^2H^4Az^2O^2,2\ HgO$$
$$C^2H^4Az^2O^2,3\ HgO$$
$$C^2H^4Az^2O^2,4\ HgO$$

Le premier s'obtient lorsqu'on ajoute de l'oxyde de mercure à une solution bouillante d'urée ; le second en mélangeant une solution d'urée rendue alcaline par la potasse caustique avec une solution de bichlorure de mercure ; et enfin le troisième, en remplaçant dans l'expérience précédente le bichlorure de mercure par l'azotate.

Avec l'oxyde d'argent précipité, il se forme une poudre grise dont la formule est $C^2H^4Az^2O^2$, 3 AgO.

L'urée se combine avec l'azotate d'argent, l'azotate de mercure.

$$C^2H^4Az^2O^2 + 1\ AzO^6Ag \qquad C^2H^4Az^2O^2,AzO^5,HO + 2\ HgO$$
$$C^2H^4Az^2O^2 + 2\ AzO^6Ag \qquad + 3\ HgO$$
$$+ 4\ HgO$$

Avec le chlorure de sodium.

$$C^2H^4Az^2O^2 + NaCl + 2\ HO$$

La préparation de l'urée peut se faire de deux manières : 1° par son extraction de l'urine ; 2° par voie synthétique.

Pour retirer l'urée de l'urine on commence par évaporer d'abord le liquide à feu nu, puis au bain-marie jusqu'à ce qu'il soit réduit au dixième de son volume primitif. On refroidit le vase qui le contient et on y verse son volume d'acide azotique froid et exempt de vapeurs nitreuses ; la liqueur se prend en masse par la formation des cristaux d'azotate d'urée. Ces cristaux colorés en brun sont mis à égoutter sur un entonnoir, et on les presse dans des doubles de papier à filtrer. On les fait ensuite dissoudre dans de l'eau chaude additionnée de noir animal, puis on verse dans le liquide du carbonate de baryte, qui se transforme en azotate de baryte et l'on sépare l'urée par l'alcool.

Il existe aussi d'autres procédés d'extraction, mais dont les résultats ne sont pas à comparer avec ceux obtenus par voie synthétique.

Wœhler, le premier (1829), prépara l'urée par synthèse, en soumettant à l'action de la chaleur le cyanate d'ammoniaque qui sous cette influence se transforme en un corps isomérique.

$$AzH^3,HO,C^2AzO = C^2H^4Az^2O^2$$

Wœhler obtenait d'abord le cyanate d'ammoniaque en dirigeant des vapeurs d'acide cyanique dans du gaz ammoniac sec.

La transformation du cyanate d'ammoniaque en urée s'effectue lentement à la température ordinaire, en abandonnant à elle-même pendant quelques jours la dissolution de cyanate qui laisse déposer de l'urée. L'ébullition rend cette transformation immédiate.

Liebig a modifié ce procédé; on commence par préparer du cyanate de potasse en mélangeant 28 parties de ferrocyanure et 14 parties de bioxyde de manganèse, qu'on chauffe sur une plaque de fer jusqu'au rouge, le mélange prend feu et brûle peu à peu, on laisse refroidir et on lessive à l'eau froide. La solution de cyanate de potasse est alors additionnée de 20 parties 1/2 de sulfate d'ammoniaque puis évaporée à siccité et le résidu est enfin traité par l'alcool qui dissout le cyanate d'ammoniaque qui s'est transformé en urée pendant l'évaporation. La réaction peut s'expliquer ainsi :

$$4\ (K^2FeCy^3) + 57\ MnO^2 = 2\ Fe^2O^3 + 19\ Mn^3O^4 + 8\ KO,CyO + 8\ CO^2 + 4\ Az$$

$$KOCyO + AzH^4O,SO^3 = KO,SO^3 + AzH^4O,CyO$$

$$AzH^3,HO,C^2AzO = C^2H^4Az^2O^2$$

On peut encore obtenir l'urée par divers réactions chimiques : en décomposant le cyanate d'argent par le chlorhydrate d'ammoniaque, ou en traitant le cyanate de plomb par l'ammoniaque caustique ou le carbonate d'ammoniaque.

CHAPITRE II.

DE LA SOLUTION D'HYPOBROMITE DE SOUDE

M. Knop, en substituant dans le dosage de l'urée, l'hypobromite de soude à l'hypochlorite, est venu donner ainsi à la réaction une amélioration pratique,

L'emploi de l'hypochlorite de soude nécessitait l'action de la chaleur pour compléter la réaction, sans toutefois dégager la totalité de l'azote contenu dans l'urée, de plus sa préparation réclamait une manipulation un peu longue, l'hypobromite, au contraire, décompose l'urée à froid presque instantanément et se prépare facilement en peu de temps.

Lorsqu'on veut obtenir une solution d'hypobromite de soude, il suffit de verser du brome dans une solution de soude étendue et d'agiter pour opérer la combinaison.

Il est important dans cette préparation d'employer une solution étendue de soude caustique, car avec une solution concentrée on aurait une liqueur contenant du bromure et du bromate de soude, sels n'ayant aucune action sur l'urée.

La solution d'hypobromite a une couleur variant du jaune huile d'olive au jaune légèrement orange suivant sa concentration, elle possède une odeur désagréable rappelant celle des hypochlorites et a une saveur brûlante.

Elle s'altère rapidement sous l'action de la température et de la lumière, se décolore en perdant sa force de décomposition et dégage lentement de l'oxygène, car si l'on vient à plonger une allumette présentant un point en ignition dans un flacon à moitié rempli et fermé depuis quelques temps, celle-ci se rallume aussitôt.

Pour prévenir cette altération, il convient de n'en préparer que de faibles quantités qu'on conservera dans l'obscurité, et on renfermera de préférence cette solution dans des flacons jaune foncé.

Des proportions différentes ont été indiquées dans la préparation de cette liqueur.

Solution de M. Knop :

Soude caustique fondue..	100 grammes.
Eau distillée	250 cent. cubes.
Brome	25 —

MM. Hüfner, Russel et West, Apjohn, A. Dupré, Maxwel, Simpson et O'Keefe conseillent, d'après de nombreux essais faits sur des solutions de différentes forces, d'employer la solution de Knop comme étant la plus convenable.

M. W. Foster (1) a observé qu'avec une solution excessivement forte presque tout l'azote de l'urée était dégagé. La moyenne de deux expériences lui a donné 98 p. 100 de l'azote total sans que la chaleur ait été employée et la lecture étant faite au bout de quinze minutes, mais il pense que ce résultat doit comporter une erreur, de telles solutions étant susceptibles d'emprisonner de l'air par leur viscosité et de le dégager lorsqu'on vient à diluer pendant l'opération.

En employant une solution de force normale (sol. de M. Knop), la moyenne de trois expériences lui a donné 92,3 p. 100 de l'azote total après avoir opéré comme précédemment.

Il recommande donc aussi d'employer cette solution de préférence à toute autre.

(1) Journ. of the chemical society, octobre 1878, p. 470.

Solution de M. Yvon :

Lessive de soude..	30 à 50	grammes.
Eau distillée......	100	—
Brome............	5	—

Solution de M. Esbach :

Lessive de soude...	60	cent. cubes.
Eau distillée.......	140	—
Brome.............	2	—

Solution de M. Regnard :

Lessive de soude...	60	cent. cubes.
Eau distillée.......	140	—
Brome.............	7	—

Solution de M. Graham Steel :

Soude caustique....	50	grammes
Eau distillée........	100	—
Brome..............	30	—

Solution de M. Emerson Reynolds :

Soude caustique....	4 onces (113 gr. 36).
Eau distillée........	10 fluidonces (283 cc. 4)
Brome..............	1 fluidonce (28 cc. 34).

Solution de M. Méhu :

Lessive de soude..	100	cent. cubes.
Eau distillée.......	100	—
Brome.............	10	—

La solution que j'emploie est ainsi composée :

Lessive de soude...	50	cent. cubes.
Eau distillée.......	100	—
Brome.............	5	—

Cette liqueur est suffisamment alcaline, et assez forte

pour décomposer, sous le volume que j'en prends dans mon appareil, un poids d'urée tel, que le gaz dégagé reste dans les limites du tube servant à le recueillir.

CHAPITRE III.

ACTION DES HYPOBROMITES ALCALINS SUR L'URÉE.

Lorsqu'on vient à verser dans une solution d'urée la liqueur alcaline d'hypobromite de soude, il se produit une réaction assez vive, occasionnée par la décomposition de l'urée en acide carbonique et azote,

L'acide carbonique est absorbé par la liqueur suffisamment alcaline et l'azote seul se dégage.

Il est de toute importance de bien agiter les liquides si l'on veut que la réaction soit complète.

D'après Hüfner la décomposition de l'urée s'effectue en un temps plus court et plus complètement lorsqu'on fait réagir en une fois une plus grande quantité de matière.

Lorsque l'écoulement de l'hypobromite se fait trop lentement pour que le mélange ait lieu rapidement, la réaction peut durer plusieurs heures, et paraît terminée quand le résultat n'est pas satisfaisant.

En opérant sur une plus grande quantité d'urée, toute la masse liquide est mise en mouvement et il en résulte une décomposition plus rapide.

10 centigrammes d'urée pure et desséchée doivent dégager d'après la théorie un volume d'azote tel que ramené à la température de 0° C. et à la pression $0,760^{mm}$ il soit

égal à 37 cc., mais dans la pratique il en est autrement et on observe toujours un rendement inférieur.

M. Hüfner n'a obtenu que 3 gr. 374 et 3 gr. 34 d'urée, d'une solution qui en contenait 3 gr. 58.

M. Magnier de la Source cite des résultats en parfait accord avec la théorie.

Titre de la solution.	Quantité employée.	Volume recueilli.	Théorie.
1/500	5 cc.	3 cc. 75	3 cc. 7
1/50	3 cc.	22 cc. 40	22 cc. 3
1/1000	10 cc.	3 cc. 70	3 cc. 7
1/100	2 cc.	7 cc. 49	7 cc. 4

Ces nombres comportent certainement quelque erreur.

MM. Russel et West n'ont obtenu que :

34 cc. 05 (moyenne de 14 expériences).
33 cc. 75 (moyenne de 2 expériences).
34 cc. 39 (moyenne de 5 expériences).

MM. Maxwell Simpson et O'Reefe :

33 cc. 87

Enfin MM. Galley Blackley, Apjohn, A. Dupré, Fenton, Foster, Méhu confirment par leurs expériences qu'il y a un déficit d'environ 8 p. 100 de l'azote total.

M. Yvon estime cette perte à 7 p. 100.

De nombreux essais avec des solutions d'urée m'ont donné comme moyenne 33 cc. 8 de gaz pour 0,10 centigrammes d'urée. Ce résultat concorde d'une manière très approchée avec ceux déjà trouvés.

Quelques chimistes cherchèrent à expliquer le motif pour lequel tout l'azote de l'urée n'était pas dégagé par l'hypobromite de soude, mais ils n'arrivèrent qu'à formuler des hypothèses.

D'après M. Fenton (1), l'azote non dégagé resterait dans la liqueur à l'état de cyanate.

Afin de prouver l'existence de ce sel, il réduisit le liquide résidu par l'acide sulfureux, le neutralisa avec de l'acide azotique dilué, puis ayant versé dans la liqueur un excès d'azotate d'argent, il traita le précipité par l'acide chlorhydrique dilué et constata que la liqueur fournissait de l'ammoniaque en abondance.

La solution d'azotate de cuivre lui a donné un précipité vert dans la solution neutre après réduction par le sulfate ferreux et filtration.

M. W. Foster (2) conclut aussi de ses expériences que la perte d'azote observée est occasionnée par la formation d'un cyanate.

En effet, pensant qu'une petite quantité d'azote pouvait échapper comme ammoniaque, il mélangea lentement dans un tube à essai les solutions d'urée et d'hypobromite, et après avoir adapté au vase un bouchon muni d'un tube à dégagement, il fit passer l'azote qui se dégageait à travers de l'acide chlorydrique dilué ; enfin ajoutant de l'hydrate de soude en excès à l'acide, il n'obtint aucun résultat en employant le réactif de Nessler.

Il ajouta alors à une solution d'urée un excès d'hypobromite alcalin, et l'effervescence une fois terminée chauffa la solution. Celle-ci, devenue claire, fut versée dans un excès d'acide chlorhydrique contenant des cristaux de sulfite de soude, puis additionnée d'un excès de solution de soude hydratée et de quelques gouttes du réactif de Nessler ; dans ce cas il obtint toujours une coloration très marquée.

Afin de déterminer la quantité d'azote obtenu comme

(1) Journ. of the chem. society, juillet 1878, p. 302.
(2) Journ. of the chem. society, mars 1878. p. 122.

ammoniaque, il fit dissoudre dans l'eau 0 gr. 886 d'urée et ajouta à cette solution un excès d'hypobromite alcalin de force normale ; quand toute effervescence eut cessé, le ballon fut chauffé jusqu'à ce que la liqueur ait une couleur jaune clair, et versée ensuite dans un excès d'acide chlorydrique contenant du sulfite de soude, puis chauffée de nouveau. Enfin, ajoutant une solution de soude hydratée, il distilla la liqueur, reçut l'ammoniaque dans un verre contenant de l'acide chlorhydrique dilué et la dosa enfin à l'état de chloroplatinate d'ammoniaque. Il trouva ainsi 0 gr. 497 équivalant à 0 gr. 032 d'azote. Le poids total d'azote contenu dans la quantité d'urée employée étant égale à 0,413, si on établit le rapport entre le poids d'azote obtenu et le poids total pour cent, on obtient le nombre 7,5 qui concorde très approximativement avec celui représentant la perte d'azote dans le dosage de l'urée.

M. Ad. Fauconnier (1) fut conduit, par des recherches dont je parlerai dans le chapitre suivant, à penser qu'il se formait un composé oxygéné de l'azote.

Il employa de l'urée synthétique et absolument exempte de produits nitreux et la traita par l'hypochlorite de potassium à chaud. Après avoir convenablement concentré le liquide, il ajouta assez d'acide sulfurique pour précipiter la plus grande partie de la potasse à l'état de sulfate, tout en laissant la liqueur nettement alcaline. Le liquide fut décanté, évaporé à sec, et le résidu formé de chlorure, sulfate, et peut-être de chlorate et de nitrate ou nitrite, fut porté au rouge vif de manière à transformer le chlorate en chlorure, et le nitrate en nitrite. Le nitrite de potassium étant fort soluble dans l'alcool, et les autres sels peu ou point, il n'eut qu'à épuiser par l'alcool pour obtenir ensuite

(1) Bulletin de la Société chimique de Paris, février 1880, p. 102.

par évaporation le nitrite de potassium à l'état demi cristallisé et le caractérisa ainsi :

1° Coloration rouge intense par le sulfate ferreux et l'acide sulfurique.

2° Coloration bleu intense par l'empois d'amidon et l'iodure de potassium en solution acide.

3° Précipité blanc, soluble à chaud, par le nitrate d'argent.

4° Coloration rouge disparaissant par addition d'alcool, par le sulfocyanate de potassium, en présence d'acide nitrique.

Ces caractères sont ceux des nitrites, aussi M. Ad. Fauconnier ajoute-t-il que c'est bien du nitrate de potassium qui se forme et non du nitrite, car en épuisant par l'alcool avant d'avoir porté au rouge vif on n'obtient par l'évaporation aucun résidu.

Il conclut donc que dans l'action des hypochlorites ou hypobromites alcalins sur l'urée, une partie de l'azote passe à l'état d'acide nitrique, c'est pourquoi on n'obtient qu'un dégagement de 34/37 de l'azote total.

M. W. Foster (1), avait émis l'idée que dans l'action de l'hypobromite sur l'oxamide l'azote non dégagé restait à l'état de nitrate.

(1) Journal of the chemische Society, octobre 1878, p. 470.

CHAPITRE IV.

ACTION DU SUCRE DANS LE DOSAGE DE L'URÉE.

M. Méhu (1) ayant constamment observé que les urines des diabétiques donnaient un rendement d'azote plus complet, à dose égale, que les urines non chargées de glucose, fut amené à comparer les rendements d'azote de deux solutions, contenant rigoureusement le même poids d'urée, sous le même volume de liquide, l'une d'elles préparée avec de l'eau pure, l'autre avec de l'eau chargée de glucose ou de sucre de canne.

Il remarqua que toujours la solution sucrée fournissait un rendement d'azote plus élevé de 1/14 que la solution non sucrée, et que le volume d'azote dégagé de la solution sucrée était en parfait accord avec la théorie, tandis que la solution non sucrée produisait un volume d'azote inférieur d'environ 8 0/0, toutes les corrections de pressions et de températures étant faites.

En comparant les volumes de l'azote produits en faisant réagir l'hypobromite de soude sur un volume constant d'une même solution d'urée, tantôt pure, tantôt additionnée de sucre, il a observé que le volume de l'azote dégagé de la liqueur sucrée est également plus élevé de 1/4 que le volume de la liqueur non sucrée.

D'un autre côté, M. Méhu mélangea l'hypobromite de soude avec une solution de sucre et observa une élévation de température assez considérable, sans aucun dégagement

(1) Bulletin de thérapeutique, 15 août 1879.

de gaz. Il résulte donc de ses expériences, qu'en ajoutant du sucre (une grande quantité est sans inconvénient) à une solution d'urée, on arrive à obtenir tout l'azote. Cette propriété du sucre a été niée par M. Esbach (1) qui a donné en même temps l'explication, selon lui, de ce rendement de gaz supplémentaire.

Les faits qu'il a observés sont les suivants :

Lorsqu'on soumet une solution de glucose à l'action de l'hypobromite de soude il se produit :

1° Une décoloration complète du mélange ;

2° Une élévation notable de la température ;

3° Une complète inertie du mélange ainsi modifié sur l'urée ;

4° Un dégagement du gaz variable avec la richesse ou la quantité de la solution de sucre.

Avec le sucre de canne les phénomènes sont plus lents à se produire et le dégagement de gaz presque insensible.

Pour un même titre d'urée, l'excès de gaz varie avec la quantité du glucose et l'on peut conduire l'expérience de manière à obtenir plus de gaz que les 37/37 d'azote que l'urée contient. En augmentant les doses de glucose les excès du gaz ne vont pas nécessairement en croissant, mais avec des doses élevées on remarque un retour en arrière.

Malgré l'addition à l'urée d'un poids de sucre de canne deux cents fois plus fort on ne peut atteindre le 37/37 de la théorie.

Pour un même titre de glucose, soit 10 pour 100, mais pour des poids croissants d'urée, les excès de gaz ne sont point proportionnels aux poids d'urée, mais représentent un volume constant qui s'ajoute à tous les résultats, En augmentant

(1) Journal des connaissances médicales, 21 août, 25 septembre, 23 octobre 1879.

les proportions d'urée, l'excès de gaz disparaît peu à peu et on arrive à obtenir la coïncidence, c'est-à-dire un volume de gaz égal au 37/37 de la théorie.

Ce n'est pas à une décomposition plus complètede l'urée qu'il faut attribuer l'excès du gaz, mais bien à la réaction de l'hypobromite sur leglucose.

Si le sucre en présence de l'urée donne plus de gaz que quand il est seul, c'est que la décomposition de l'urée a modifié le réactif de manière à lui donner des propriétés décomposantes plus énergiques sur le sucre. Tels sont les faits avancés par M. Esbach.

Devant des affirmations contraires, M. Ad. Fauconnier (1) reprit ces expériences, et constata : 1° que le saccharose n'augmente pas la proportion d'azote dégagée par l'urée sous l'influence de l'hypobromite de soude ; 2° qu'en présence du glucose, au contraire, on obtient la quantité théorique.

Il chercha ensuite à se rendre compte de quelle manière agissait le glucoce. Remarquant que le glucose réduisait le tartrate cupropotassique, et que le saccharose était sans action sur ce dernier réactif, il chercha s'il ne se formerait pas quelque composé oxygéné de l'azote, qui serait réduit au fur et à mesure de sa production par le glucose ; inaltéré, au contraire, par le saccharose, et concluant que si cette manière de voir était juste il devait retrouver à la fin de l'opération du nitrate ou peut-être du nitrite de sodium, il fit l'expérience que j'ai citée à propos de ses recherches sur la perte d'azote qui frappe chaque dosage d'urée, et arriva à constater que ce qu'il avait proposé était vrai. Le glucose agit donc d'après lui en réduisant l'acide nitrique au fur et à mesure de sa formation. Les autres réducteurs

(1) Bulletin de la Société chimique de Paris, février 1880, p. 155.

agissent de la même manière et il s'en est directement assuré pour l'alcool en particulier.

M. Ad. Fauconnier a remarqué que cependant les corps facilement oxydables étaient sans action : ainsi avec le sulfure de sodium il n'a pas vu tout d'abord de dégagement de gaz ; le sulfure est attaqué le premier, et ce n'est que lorsqu'il a disparu que l'urée est attaquée à son tour et dégage les 34/37 de son azote. Il termine en ajoutant que cette réaction n'est pas particulière à l'urée et que les sels ammoniacaux se comportent d'une manière tout à fait analogue. Avec le chlorydrate d'ammoniaque il n'a obtenu que 19 cc. 91 par décigramme, lorsque la théorie indique 20 cc. 83. En présence de l'alcool, au contraire, il a obtenu 20 cc. 91 par décigramme, lorsque la théorie indique 20,83. En présence de l'alcool, au contraire, il a obtenu 20 cc. 74.

M. Jay (1) étudia spécialement l'action du sucre de canne, qu'on peut trouver dans un état de pureté presque absolue, et laissa de côté le glucose, ce corps ne pouvant avoir aucun intérêt pratique, puisque le commerce n'en livre pas qui soit chimiquement pur.

Ayant traité des quantités variables de solution sucrée depuis 1 cc. à 30 0/0, jusqu'à 20 cc. à 60 0/0, par des quantités d'hypobromite de soude également variables, il n'observa aucune trace de gaz au bout d'une heure.

Après deux jours il n'y eut pas 1/10 de centimètre cube de gaz dégagé. Le sucre traité par l'hypobromite ne dégage donc pas de gaz dans le temps d'un essai ordinaire.

Du sucre interverti, au contraire, lui donna à plusieurs reprises et après une demi-heure un dégagement de gaz faible mais cependant appréciable.

Il fit agir ensuite à plusieurs reprises 35 cc. d'hypobro-

(1) Bulletin de la Société chimique de Paris, février 1880, p. 105.

mite sur 4 cc. 5 de solution d'urée et obtint 24 cc. 55 de gaz; puis répétant la même expérience en ajoutant au même poids d'urée des quantités de sucre allant en proportion croissante, il obtint les résultats suivants :

4 cc. 5	+ 1	cc. sol. sucre à	30	p. 100 dégage	24 cc 70	de gaz.
—	+ 1	— —	40	— —	24 cc. 75	—
—	+ 5	— —	»	— —	25 cc. 30	—
—	+ 10	— —	»	— —	25 cc. 55	—
—	+ 20	— —	60	— —	26 cc. 40	—
4 cc. 3	+ 20	— —	85	— —	25 cc. 50	—
					au lieu de 23 cc. 50	

Il résulte de ces expériences que le volume de gaz dégagé à la faveur du sucre varie selon la richesse de la solution sucrée, mais point proportionnellement aux quantités de sucre, comme l'a du reste fait remarquer M. Esbach, et que ce n'est qu'avec 265 fois le poids d'urée en sucre qu'on arrive à la théorie 37/37 , M. Jay conclut donc que ni le glycose ni le sucre de canne ne doivent être employés pour doser l'urée, le premier s'attaquant seul par l'hypobromite, le second fournissant un volume de gaz croissant avec la richesse de sa solution.

Les phénomènes que j'ai observés en faisant réagir de l'hypobromite de soude sur une solution de sucre de canne sont les mêmes que ceux qui ont été déjà notés et semblent présenter une certaine analogie avec ceux décrits par M. O. Grieshammer (1) relativement à l'action du sucre sur le brome. En effet, comme dans la réaction du sucre sur l'hypobromite, on remarque une élévation de température, une décoloration du mélange, avec formation d'acide bromhydrique et d'un liquide acide. L'acide mis en liberté est sirupeux, incristallisable, et sa composition élémentaire

(1) Journal de pharmacie et chimie, février 1880.

correspond à la formule $C^{12}H^{12}O^{14}+2H^{2}O^{2}$, qui est celle de l'acide glyconique, déjà étudié par Hlasiwetz et Habermann. En supposant que cette réaction soit la même que celle qui se passe entre le sucre et l'hypobromite, l'acide bromhydrique qui se formerait, se trouvant en présence d'un liquide alcalin, pourrait former du bromure de sodium, ce qui expliquerait ainsi la complète inertie du mélange sur l'urée.

Quant au dégagement de gaz insignifiant qui se produit (la grosseur d'une tête d'épingle), il peut être le résultat, non pas d'une action chimique, mais d'un changement de milieu, ainsi que cela se produit lorsqu'on verse de l'eau dans de l'alcool.

J'aurais vivement désiré définir quel était le rôle que jouait le sucre dans cette réaction si diversement expliquée; mais, malgré de nombreuses expériences faites dans ce but, il m'a été impossible, tant à cause de la difficulté que présente l'étude d'un gaz, que par suite de l'insuffisance des appareils dont je pouvais disposer, d'arriver à des conclusions certaines, car les résultats varient sous des influences multiples, même lorsqu'on n'ajoute pas de sucre à la solution d'urée. En effet, divers essais, répétés pendant plus de deux mois, ne m'ont pas permis de réunir un nombre suffisant d'observations concordantes pour formuler une opinion sérieuse et établie sur des faits d'expérimentation. Toutefois, j'ai lieu de supposer que la quantité, ainsi que la nature des liquides employés, et, par suite, le milieu dans lequel a lieu la réaction, n'est pas sans exercer une certaine influence sur les résultats; ne pouvant rien affirmer, j'ai cru ne devoir mentionner que les idées émises jusqu'à ce jour, me réservant de revenir plus tard sur ce sujet.



TABLES DE CORRECTION

Calcul de la formule $Vo = Vt \frac{1}{1 + 0{,}00366\ t} \times \frac{H - f}{760}$

Afin d'éviter aux expérimentateurs l'ennui et la perte de temps qu'occasionne le calcul de la formule relative à la correction des gaz, j'ai entrepris de calculer celle-ci pour les températures et les pressions les plus habituelles, c'est-à-dire celles comprises entre 0° et 30°, $0{,}740^{mm}$ et $0{,}780^{mm}$. Connaissant donc la température et la pression au moment de l'expérience, une simple lecture fera connaître le volume qu'occuperait 1 cc. de gaz lu à cette température et à cette pression si il était ramené à 0° et à $0{,}760^{mm}$. Ainsi, supposons qu'au moment où on opère, la pression soit $0{,}745^{mm}$, la température 23°, et que le volume occupé par le gaz soit 15 cc. 3. On cherchera dans la première colonne à gauche le nombre 23 et on suivra horizontalement jusqu'à ce qu'on arrive à la colonne portant à son sommet le nombre 0,745, on y trouvera celui-ci : 0,8787, qui indique le volume qu'occupait 1 cc. du gaz lu à pression $0{,}745^{mm}$ et à la température 23°, si il était ramené à 0° et à $0{,}760^{mm}$, mais comme on a 15 cc. 3, il suffira de multiplier 0,8787 par 15 cc. 3 pour avoir le volume qu'occuperait 15 cc. 3 à 0° et $0{,}760^{mm}$.

Vu le Directeur de l'École de pharmacie :
CHATIN.

Vu et permis d'imprimer,
Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,
GRÉARD.



	0,740	0,741	0,742	0,743	0,744	0,745	0,746	0,747	0,748	0,749
0	0,9676	0,9689	0,9702	0,9715	0,9728	0,9742	0,9755	0,9768	0,9781	0,9794
1	0,9636	0,9649	0,9662	0,9675	0,9688	0,9702	0,9715	0,9728	0,9741	0,9754
2	0,9596	0,9609	0,9623	0,9636	0,9649	0,9662	0,9675	0,9688	0,9701	0,9714
3	0,9556	0,9569	0,9582	0,9596	0,9609	0,9622	0,9635	0,9648	0,9661	0,9674
4	0,9517	0,9530	0,9543	0,9556	0,9569	0,9582	0,9595	0,9608	0,9621	0,9634
5	0,9477	0,9490	0,9503	0,9516	0,9529	0,9542	0,9555	0,9568	0,9581	0,9594
6	0,9437	0,9450	0,9463	0,9476	0,9489	0,9501	0,9514	0,9527	0,9540	0,9553
7	0,9397	0,9410	0,9423	0,9435	0,9448	0,9461	0,9474	0,9487	0,9500	0,9512
8	0,9357	0,9370	0,9383	0,9395	0,9408	0,9421	0,9434	0,9447	0,9459	0,9472
9	0,9316	0,9329	0,9342	0,9355	0,9367	0,9380	0,9393	0,9406	0,9418	0,9431
10	0,9277	0,9290	0,9303	0,9315	0,9328	0,9341	0,9353	0,9366	0,9379	0,9391
11	0,9237	0,9250	0,9262	0,9275	0,9288	0,9300	0,9313	0,9325	0,9338	0,9351
12	0,9196	0,9208	0,9221	0,9234	0,9246	0,9259	0,9271	0,9284	0,9297	0,9309
13	0,9155	0,9167	0,9180	0,9192	0,9205	0,9217	0,9230	0,9243	0,9255	0,9268
14	0,9113	0,9125	0,9138	0,9150	0,9163	0,9175	0,9188	0,9200	0,9213	0,9225
15	0,9071	0,9084	0,9096	0,9109	0,9121	0,9134	0,9146	0,9159	0,9171	0,9184
16	0,9030	0,9042	0,9055	0,9067	0,9080	0,9092	0,9105	0,9117	0,9129	0,9142
17	0,8988	0,9000	0,9012	0,9025	0,9037	0,9050	0,9062	0,9074	0,9087	0,9099
18	0,8946	0,8958	0,8970	0,8983	0,8995	0,9007	0,9020	0,9032	0,9045	0,9057
19	0,8903	0,8915	0,8927	0,8940	0,8952	0,8964	0,8977	0,8989	0,9001	0,9013
20	0,8859	0,8871	0,8883	0,8896	0,8908	0,8920	0,8932	0,8945	0,8957	0,8969
21	0,8815	0,8828	0,8840	0,8852	0,8864	0,8876	0,8889	0,8901	0,8913	0,8925
22	0,8771	0,8783	0,8795	0,8807	0,8820	0,8832	0,8844	0,8856	0,8868	0,8881
23	0,8727	0,8739	0,8751	0,8763	0,8775	0,8787	0,8800	0,8812	0,8824	0,8836
24	0,8676	0,8688	0,8700	0,8712	0,8724	0,8736	0,8748	0,8760	0,8772	0,8785
25	0,8636	0,8648	0,8660	0,8672	0,8684	0,8696	0,8708	0,8720	0,8732	0,8744
26	0,8590	0,8602	0,8614	0,8626	0,8638	0,8650	0,8662	0,8674	0,8686	0,8698
27	0,8542	0,8554	0,8566	0,8578	0,8590	0,8602	0,8614	0,8626	0,8638	0,8650
28	0,8496	0,8508	0,8520	0,8532	0,8544	0,8556	0,8568	0,8579	0,8591	0,8603
29	0,8448	0,8460	0,8471	0,8483	0,8495	0,8507	0,8519	0,8531	0,8543	0,8555
30	0,8398	0,8410	0,8422	0,8434	0,8446	0,8458	0,8470	0,8481	0,8493	0,8505

	0,750	0,751	0,752	0,753	0,754	0,755	0,756	0,757	0,758	0,759
0	0,9807	0,9821	0,9834	0,9847	0,9860	0,9873	0,9886	0,9900	0,9913	0,9926
1	0,9767	0,9780	0,9793	0,9806	0,9820	0,9833	0,9846	0,9859	0,9872	0,9885
2	0,9727	0,9740	0,9753	0,9766	0,9779	0,9792	0,9805	0,9818	0,9832	0,9845
3	0,9687	0,9700	0,9713	0,9726	0,9739	0,9752	0,9765	0,9778	0,9791	0,9804
4	0,9647	0,9659	0,9672	0,9685	0,9698	0,9711	0,9724	0,9737	0,9750	0,9763
5	0,9607	0,9620	0,9633	0,9645	0,9658	0,9671	0,9684	0,9697	0,9710	0,9723
6	0,9566	0,9579	0,9592	0,9604	0,9617	0,9630	0,9643	0,9656	0,9669	0,9682
7	0,9525	0,9538	0,9551	0,9564	0,9577	0,9589	0,9602	0,9615	0,9628	0,9641
8	0,9485	0,9498	0,9511	0,9523	0,9536	0,9549	0,9562	0,9574	0,9587	0,9600
9	0,9444	0,9456	0,9469	0,9482	0,9495	0,9507	0,9520	0,9533	0,9546	0,9558
10	0,9404	0,9417	0,9429	0,9442	0,9455	0,9468	0,9480	0,9493	0,9506	0,9518
11	0,9363	0,9376	0,9389	0,9401	0,9414	0,9427	0,9439	0,9452	0,9465	0,9477
12	0,9322	0,9334	0,9347	0,9360	0,9372	0,9385	0,9397	0,9410	0,9423	0,9435
13	0,9280	0,9293	0,9305	0,9318	0,9331	0,9343	0,9356	0,9368	0,9381	0,9393
14	0,9238	0,9251	0,9263	0,9276	0,9288	0,9301	0,9313	0,9326	0,9338	0,9351
15	0,9196	0,9208	0,9221	0,9233	0,9246	0,9258	0,9271	0,9283	0,9296	0,9308
16	0,9154	0,9167	0,9179	0,9192	0,9204	0,9216	0,9229	0,9241	0,9254	0,9266
17	0,9112	0,9124	0,9136	0,9149	0,9161	0,9174	0,9186	0,9198	0,9211	0,9223
18	0,9069	0,9082	0,9094	0,9106	0,9119	0,9131	0,9143	0,9156	0,9168	0,9180
19	0,9026	0,9038	0,9050	0,9063	0,9075	0,9087	0,9100	0,9112	0,9124	0,9136
20	0,8982	0,8994	0,9006	0,9018	0,9031	0,9043	0,9055	0,9067	0,9080	0,9092
21	0,8938	0,8950	0,8962	0,8974	0,8986	0,8999	0,9011	0,9023	0,9035	0,9048
22	0,8893	0,8905	0,8917	0,8929	0,8941	0,8954	0,8966	0,8978	0,8990	0,9002
23	0,8848	0,8860	0,8872	0,8885	0,8897	0,8909	0,8921	0,8933	0,8945	0,8957
24	0,8797	0,8809	0,8821	0,8833	0,8845	0,8857	0,8869	0,8881	0,8893	0,8905
25	0,8756	0,8768	0,8780	0,8792	0,8804	0,8816	0,8828	0,8841	0,8853	0,8865
26	0,8710	0,8722	0,8734	0,8746	0,8758	0,8770	0,8782	0,8794	0,8806	0,8818
27	0,8662	0,8674	0,8686	0,8698	0,8710	0,8722	0,8734	0,8746	0,8758	0,8770
28	0,8615	0,8627	0,8639	0,8651	0,8663	0,8675	0,8687	0,8699	0,8711	0,8723
29	0,8567	0,8578	0,8590	0,8602	0,8614	0,8626	0,8638	0,8650	0,8662	0,8674
30	0,8517	0,8529	0,8541	0,8553	0,8564	0,8576	0,8588	0,8600	0,8612	0,8624

	0,760	0,761	0,762	0,763	0,764	0,765	0,766	0,767	0,768	0,769
0	0,9933	0,9952	0,9965	0,9978	0,9992	1,0005	1,0018	1,0031	1,0044	1,0057
1	0,9898	0,9911	0,9924	0,9937	0,9951	0,9964	0,9977	0,9990	1,0003	1,0016
2	0,9858	0,9871	0,9884	0,9897	0,9910	0,9923	0,9936	0,9949	0,9962	0,9975
3	0,9817	0,9830	0,9843	0,9856	0,9869	0,9882	0,9895	0,9908	0,9921	0,9934
4	0,9776	0,9789	0,9802	0,9815	0,9828	0,9841	0,9854	0,9867	0,9880	0,9893
5	0,9736	0,9749	0,9762	0,9775	0,9788	0,9801	0,9813	0,9826	0,9839	0,9852
6	0,9695	0,9707	0,9720	0,9733	0,9746	0,9759	0,9772	0,9785	0,9798	0,9810
7	0,9653	0,9666	0,9679	0,9692	0,9705	0,9718	0,9730	0,9743	0,9756	0,9769
8	0,9613	0,9626	0,9638	0,9651	0,9664	0,9677	0,9689	0,9702	0,9715	0,9728
9	0,9571	0,9584	0,9597	0,9609	0,9622	0,9635	0,9648	0,9660	0,9673	0,9686
10	0,9531	0,9544	0,9556	0,9569	0,9582	0,9594	0,9607	0,9620	0,9633	0,9645
11	0,9490	0,9503	0,9515	0,9528	0,9540	0,9553	0,9566	0,9578	0,9591	0,9604
12	0,9448	0,9460	0,9473	0,9486	0,9498	0,9511	0,9523	0,9536	0,9549	0,9561
13	0,9406	0,9418	0,9431	0,9444	0,9456	0,9469	0,9481	0,9494	0,9506	0,9519
14	0,9363	0,9376	0,9388	0,9401	0,9413	0,9426	0,9438	0,9451	0,9463	0,9476
15	0,9321	0,9333	0,9346	0,9358	0,9371	0,9383	0,9396	0,9408	0,9420	0,9433
16	0,9279	0,9291	0,9303	0,9316	0,9328	0,9341	0,9353	0,9366	0,9378	0,9390
17	0,9235	0,9248	0,9260	0,9273	0,9285	0,9297	0,9310	0,9322	0,9335	0,9347
18	0,9193	0,9205	0,9217	0,9230	0,9242	0,9254	0,9267	0,9279	0,9291	0,9304
19	0,9149	0,9161	0,9173	0,9186	0,9198	0,9210	0,9223	0,9235	0,9247	0,9260
20	0,9104	0,9116	0,9129	0,9141	0,9153	0,9165	0,9178	0,9190	0,9202	0,9214
21	0,9060	0,9072	0,9084	0,9096	0,9109	0,9121	0,9133	0,9145	0,9158	0,9170
22	0,9014	0,9027	0,9039	0,9051	0,9063	0,9075	0,9088	0,9100	0,9112	0,9124
23	0,8969	0,8982	0,8994	0,9006	0,9018	0,9030	0,9042	0,9054	0,9067	0,9079
24	0,8918	0,8930	0,8942	0,8954	0,8966	0,8978	0,8990	0,9002	0,9014	0,9026
25	0,8877	0,8889	0,8901	0,8913	0,8925	0,8937	0,8949	0,8961	0,8973	0,8985
26	0,8830	0,8842	0,8854	0,8866	0,8878	0,8890	0,8902	0,8914	0,8926	0,8938
27	0,8782	0,8794	0,8806	0,8818	0,8830	0,8842	0,8854	0,8866	0,8877	0,8889
28	0,8735	0,8747	0,8759	0,8770	0,8782	0,8794	0,8806	0,8813	0,8830	0,8842
29	0,8686	0,8697	0,8709	0,8721	0,8733	0,8745	0,8757	0,8769	0,8781	0,8793
30	0,8636	0,8647	0,8659	0,8671	0,8683	0,8695	0,8707	0,8719	0,8730	0,8742

	0,770	0,771	0,772	0,773	0,774	0,775	0,776	0,777	0,778	0,779
0	1,0071	1,0084	1,0097	1,0110	1,0123	1,0136	1,0150	1,0163	1,0176	1,0189
1	1,0029	1,0042	1,0055	1,0069	1,0082	1,0095	1,0108	1,0121	1,0134	1,0147
2	0,9988	1,0001	1,0014.	1,0027	1,0041	1,0054	1,0067	1,0080	1,0093	1,0106
3	0,9947	0,9960	0,9973	0,9986	0,9999	1,0012	1,0025	1,0038	1,0051	1,0064
4	0,9906	0,9919	0,9932	0,9945	0,9958	0,9971	0,9984	0,9997	1,0010	1,0023
5	0,9865	0,9878	0,9891	0,9904	0,9917	0,9930	0,9943	0,9956	0,9968	0,9981
6	0,9823	0,9836	0,9849	0,9862	0,9875	0,9888	0,9901	0,9913	0,9926	0,9939
7	0,9782	0,9795	0,9807	0,9820	0,9833	0,9846	0,9859	0,9872	0,9884	0,9897
8	0,9741	0,9753	0,9766	0,9779	0,9792	0,9805	0,9817	0,9830	0,9843	0,9856
9	0,9698	0,9711	0,9724	0,9737	0,9749	0,9762	0,9775	0,9788	0,9800	0,9813
10	0,9658	0,9671	0,9683	0,9696	0,9709	0,9721	0,9734	0,9747	0,9759	0,9772
11	0,9616	0,9629	0,9642	0,9654	0,9667	0,9680	0,9692	0,9705	0,9718	0,9730
12	0,9574	0,9586	0,9599	0,9612	0,9624	0,9637	0,9649	0,9662	0,9675	0,9687
13	0,9532	0,9544	0,9556	0,9569	0,9582	0,9594	0,9607	0,9619	0,9632	0,9645
14	0,9488	0,9501	0,9513	0,9526	0,9538	0,9551	0,9563	0,9576	0,9588	0,9601
15	0,9445	0,9458	0,9470	0,9483	0,9495	0,9508	0,9520	0,9533	0,9545	0,9558
16	0,9403	0,9415	0,9428	0,9440	0,9453	0,9465	0,9477	0,9490	0,9502	0,9515
17	0,9359	0,9372	0,9384	0,9396	0,9409	0,9421	0,9434	0,9446	0,9458	0,9471
18	0,9316	0,9328	0,9341	0,9353	0,9365	0,9378	0,9390	0,9403	0,9415	0,9427
19	0,9272	0,9284	0,9296	0,9309	0,9321	0,9333	0,9346	0,9358	0,9370	0,9383
20	0,9227	0,9239	0,9251	0,9264	0,9276	0,9288	0,9300	0,9313	0,9325	0,9337
21	0,9182	0,9194	0,9206	0,9219	0,9231	0,9243	0,9255	0,9267	0,9280	0,9292
22	0,9136	0,9148	0,9161	0,9173	0,9185	0,9197	0,9209	0,9221	0,9234	0,9246
23	0,9091	0,9103	0,9115	0,9127	0,9139	0,9152	0,9164	0,9176	0,9188	0,9200
24	0,9039	0,9051	0,9063	0,9075	0,9087	0,9099	0,9111	0,9123	0,9135	0,9147
25	0,8997	0,9009	0,9021	0,9033	0,9045	0,9058	0,9070	0,9082	0,9094	0,9106
26	0,8950	0,8962	0,8974	0,8986	0,8998	0,9010	0,9022	0,9034	0,9047	0,9059
27	0,8901	0,8913	0,8925	0,8937	0,8949	0,8961	0,8973	0,8985	0,8997	0,9009
28	0,8854	0,8866	0,8878	0,8890	0,8902	0,8914	0,8926	0,8938	0,8949	0,8961
29	0,8804	0,8816	0,8828	0,8840	0,8852	0,8864	0,8876	0,8888	0,8900	0,8912
30	0,8754	0,8766	0,8778	0,8790	0,8802	0,8813	0,8825	0,8837	0,8849	0,8861